

**Bis(trimethylsilyl)diazen als Komplexligand
und Reaktionspartner für Übergangsmetallverbindungen**

Heinz-Wolfgang Häring

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552314_0096

Bis(trimethylsilyl)diazen als Komplexligand und Reaktionspartner
für Übergangsmetallverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Heinz-Wolfgang Häring
aus
München

1978

1. Berichterstatter: Prof.Dr.N.Wiberg

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1978



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von März 1972 bis Juli 1978 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Nils Wiberg

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für sein stetiges großes Interesse am Fortgang der Arbeit, für seine wertvollen wissenschaftlichen Ratschläge und für seine umfassende Hilfe!

Herrn Dipl.-Chem. Oswald Schieda gilt mein Dank für die zeitweilige Mitarbeit an den Problemen der Komplexierung von BSD, die durch die Synthese des ersten, gut kristallisierbaren BSD-Komplexes abgeschlossen wurde. Ebenso danke ich meinem Freund Dr. Sham K. Vasisht, Punjab University, Indien, der im vergangenen Sommer während eines kurzen Stipendienaufenthalts die BSD-Hydrolyseforschung mit dem Nachweis von Tetrazen zu dem erhofften Abschluß führte. Danken möchte ich auch meinem Freund Dr. Gerd Fischer, der mir über die Forschung hinaus zur Seite stand.

Allen ehemaligen und jetzigen Laborkollegen danke ich für ihre Kameradschaft. Die Jahre, die wir zusammen verbrachten, werde ich niemals vergessen.

Allen, die die Voraussetzungen für die Durchführung dieser Arbeit schufen, sei gleichfalls herzlich gedankt: namentlich Herrn Dr. H. Bachhuber und besonders auch Frau Dagmar Ewald, für die Aufnahme vieler und oft sehr zeitraubender Massenspektren, Herrn Dipl.-Phys. F. Bachmann für das Programm zur Berechnung von Isotopenmustern, Frau G. Ziegleder-Bienlein für ^1H -NMR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für Elementaranalysen, Frau G. Hanatschek für IR-Spektren und Herrn A. Kapp für die Bereitstellung des so wichtigen Kühlmittels. Den Herren A. Ochs, H. Lenke und H. Giesa danke ich für die Anfertigung und Reparatur vieler Glasgeräte.

Schließlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Förderung.

Meinen Eltern

und

Susi

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

BSD	Bis(trimethylsilyl)diazin
TST	Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen
BSA	Bis(trimethylsilyl)amin
BSH	Bis(trimethylsilyl)hydrazin
TrSH	Tris(trimethylsilyl)hydrazin
MS	massenspektrometrisch
M ⁺	Molekulation
m*	metastabiler Peak
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum (Quecksilberdiffusionspumpe)
Fp.	Festpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Sublp.	Sublimationspunkt
Zers.p.	Zersetzungspunkt
Lsm.	Lösungsmittel
Et ₂ O	Diethylether
THF	Tetrahydrofuran
Bz	Benzol
Pe	Pentan
Cp	Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅ ⁻)
Ph	Phenyl
Me	Methyl
Et	Ethyl
R	Rest (meist organischer Rest, wie Ph, Me o.ä.)
M	Metall (meist Metall der 1. Übergangsreihe)
δ	chemische Verschiebung in Hz bei 60 MHz im ¹ H-NMR-Spektrum gegen internen Standard (Tetramethylsilan)

	Seite
A. Einleitung, Aufgabenstellung, Überblick	1
B. Allgemeiner Teil	4
1. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen mit Brönsted- Säuren	4
1.1. Vorbemerkung	4
1.2. Hydrolyse von BSD	6
1.3. Alkoholyse	10
1.4. Protolyse von BSD mit Chlorwasserstoff, Schwefel- säure in Ether	13
1.5. Protolyse von BSD mit Trifluoressigsäure in Ether ..	14
1.6. Protolyse in Anwesenheit von HN_3	15
1.7. Abschließende Bemerkung zur BSD-Protolyse	17
2. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen (BSD) mit Lewis-Säuren	19
2.1. Reaktion von BSD mit Metallocenen	26
2.1.1. Zur Umsetzung von BSD mit Cp_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$): Darstellung und Reaktivität von Bis(cyclopenta- dienyl)bis(trimethylsilyl)-isodiazen-Komplexen	27
a. Bildung von $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) und $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$	27
b. Charakterisierung und Struktur der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$)	31
c. Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ und $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ in Ab- bzw. Anwesenheit von BSD bzw. Me_3SiN_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$)	42
d. Reaktion von $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ und $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ mit Brönsted- und Lewissäuren ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$)	44
e. Charakterisierung und Reaktivität der Komplexe $[\text{CpV}(\text{X})\text{BSD}]_2$	53
2.1.2. Zur Umsetzung von BSD mit Cp_2Co und Cp_2Ni	57
a. Bildung von $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ und $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$	57

b. Charakterisierung der Komplexe $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ und $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$	59
2.2. Reaktion von BSD bzw. potentiellen BSD-Generatoren mit Cyclopentadienylmetallchloriden Cp_mMCl_n	63
2.2.1. Zur Umsetzung von BSD mit Cp_mMCl_n ($M = \text{Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co}$)	66
a. Reaktionen mit Cyclopentadienyltitanchloriden, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2VCl_2 und CpVCl_3	66
b. Reaktionen mit CpCrCl_2 , Cp_2CrI und Cp_2MoCl_2	74
c. Reaktionen mit CpFeCl_2 und Cp_2CoCl	76
2.2.2. Charakterisierung und Struktur der Komplexe vom Typ $[\text{CpM}(\text{L})(\text{NSiMe}_3)_m]_n$	79
a. $[\text{CpMn} \cdot \text{BSD}]_2$	80
b. $[\text{CpCr} \cdot \text{BSD}]_2$	85
c. $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$	91
d. $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$	93
e. $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2(\text{NHSiMe}_3)(\text{OMe})]$, $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$, $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ und $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$	94
f. $[\text{CpV}(\text{BSD})_2]$	96
g. Ausblick	97
2.3. Reaktion von BSD mit Übergangsmetallhalogeniden	99
2.3.1. Zur Umsetzung von BSD mit Halogeniden der Kupfer- gruppe	100
a. Bildung von $[(\text{CuHal})_2\text{BSD}]_n$ und $[\text{CuHal} \cdot \text{BSD}]_n$, ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, J}$)	101
b. Charakterisierung der Komplexe $[\text{CuHal} \cdot \text{BSD}]_n$ und $[(\text{CuHal})_2\text{BSD}]_n$, ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, J}$)	103
c. Thermolyse der Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$	106
d. Protolyse der Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$	106
2.3.2. Zur Umsetzung von BSD mit Halogeniden der Zinkgruppe	107
a. Umsetzung von BSD mit ZnCl_2	107
b. Umsetzung von BSD mit CdCl_2 und HgCl_2	110
2.3.3. Zur Umsetzung von BSD mit Metallhalogeniden der IV. bis VIII. Nebengruppe ($M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$)	111
2.4. Massenspektren einiger BSD-Komplexe	112

	Seite
C. Experimenteller Teil	122
1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	122
1.1. Arbeitsmethoden	122
1.2. Meßmethoden	124
1.3. Analysenmethoden	125
1.4. Allgemeine Anmerkungen	126
2. Ausgangsverbindungen	126
2.1. Handelspräparate	126
2.2. Literaturpräparate	126
3. Beschreibung der Versuche	128
Versuchsnummer:	
1. Protolyse von BSD mit Wasser	128
2. Protolyse von BSD mit Methanol	128
3. Protolyse von BSD mit etherischer Salzsäure	128
4. Protolyse von BSD mit etherischer Schwefelsäure ..	128
5. Protolyse von BSD mit etherischer Fluorsulfonsäure	128
6. Umsetzung von BSD mit Trifluoressigsäure	135
7. Umsetzung von BSD mit $F_3C-CO_2SiMe_3$	135
8. Nachweis intermediär auftretenden Diazens bei der Protolyse von BSD durch Abfangen mit Fumarsäure ..	137
9. Umsetzung von intermediär gebildetem Diazen mit Stickstoffwasserstoffsäure	138
a-e. Reaktion von BSD mit dem System NaN_3/HCl	138
f. Reaktion von Azodicarbonsäureester mit dem System NaN_3/HCl	138
g. Reaktion von BSD mit dem System $Me_3SiN_3/MeOH$	138
h. Reaktion von BSD mit HN_3	138
10. Umsetzung von BSD mit Cyclohexen	141
11. Umsetzung von $Tos-N_2(SiMe_3)_2Li$ mit Cyclohexen	143
12. Umsetzung von BSD mit $AgBF_4$	144
13. Umsetzung von BSD mit Cp_2TiCl_2	145
14. Umsetzung von $Li_2N_2(SiMe_3)_2$ mit Cp_2TiCl_2	149
15. Umsetzung von $Li_2N_2(GeMe_3)_2$ mit Cp_2TiCl_2	150
16. Umsetzung von $Cp_2Ti-BSD$ mit Methanol	150
17. Darstellung von $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$	151
18. Umsetzung von $Li_2N_2(SiMe_3)_2$ mit $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$	152

19. Umsetzung von BSD mit $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$	155
20. Umsetzung von $LiN_2(SiMe_3)_3$ mit Cp_2TiCl_2	156
21. Thermolyse von $CpCl_2Ti[N_2(SiMe_3)_3]$	159
22. Umsetzung von BSD mit $CpTiCl_3$	161
23. Umsetzung von BSD mit Cp_2Zr	163
24. Umsetzung von BSD mit Cp_2ZrCl_2	163
25. Umsetzung von BSD mit Cp_2MoCl_2	164
26. Umsetzung von Me_3SiN_3 mit Cp_2V	164
27. Umsetzung von Me_3SiN_3 mit Cp_2Cr	167
28. Umsetzung von Me_3SiN_3 mit Cp_2Sn	167
29. Thermolyse von $(Cp_2V)_2NSiMe_3$	167
30. Umsetzung von $[(CpV)_2(NSiMe_3)_3]$ mit Methanol	169
a. Umsetzung mit MeOH im Molverhältnis 1:1	169
b. Umsetzung mit MeOH im Molverhältnis 1:3	170
31. Umsetzung von BSD mit Cp_2V	172
a. Umsetzung bei tiefer Temperatur	172
b. Umsetzung bei höherer Temperatur	172
c. Umwandlung von grünem $Cp_2V \cdot BSD$ in rotbraunes $Cp_2V \cdot BSD$	174
32. Darstellung von $(C_5H_4SiMe_3)_2V$	175
33. Umsetzung von BSD mit $(C_5H_4SiMe_3)_2V$	176
34. Umsetzung von BSD mit Cp_2VCl_2	178
35. Umsetzung von $Li_2N_2(SiMe_3)_2$ mit Cp_2VCl_2	178
36. Umsetzung von rotbraunem $Cp_2V \cdot BSD$ mit Methanol	179
a. Geringer Überschuß an MeOH	179
b. Großer Überschuß an MeOH	180
37. Umsetzung von grünem $Cp_2V \cdot BSD$ mit Methanol	182
38. Umsetzung von rotbraunem $Cp_2V \cdot BSD$ mit Me_3SnCl	183
39. Umsetzung von rotbraunem $Cp_2V \cdot BSD$ mit Me_3GeCl	184
40. Umsetzung von rotbraunem $Cp_2V \cdot BSD$ mit Me_3SiCl	184
41. Umsetzung von rotbraunem $Cp_2V \cdot BSD$ mit etherischer Salzsäure	184
a. Starker Salzsäureüberschuß	184
b. Äquimolare Salzsäuremenge	186
42. Umsetzung von BSD mit rotem $[CpV(Cl)BSD]_2$	191
43. Umsetzung von rotem $[CpV(Cl)BSD]_2$ mit Lithiumamalgam	191
44. Umsetzung von BSD mit hellbraunem $[CpV(Cl)BSD]_2$	192

45. Umsetzung von BSD mit CpVCl_3	193
46. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ mit AgBF_4	195
47. Umsetzung von Tetrazen mit Cp_2V	195
48. und 49. Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion von trans- bzw. iso-Diazen mit Cp_2V	196
50. Umsetzung von BSD mit Cp_2Cr bei tiefer Temperatur	198
51. Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{Cr} \cdot \text{BSD}$	199
52. Umsetzung von BSD mit Cp_2Cr bei Raumtemperatur ...	200
53. Umsetzung von BSD mit Cp_2CrJ	203
54. Umsetzung von BSD mit CpCrCl_2	204
55. Umsetzung von BSD mit $(\text{CpCrBSD})_2$	204
56. Umsetzungen von MeOH bzw. MeOD mit $(\text{CpCrBSD})_2$	205
57. Umsetzung von Azodicarbonsäureester mit $(\text{CpCrBSD})_2$	207
58. Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ mit $(\text{CpCrBSD})_2$	207
59. Umsetzung von BSD mit Cp_2Mn	207
60. Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ mit etherischer Salzsäure	210
61. Umsetzung von BSD mit Cp_2Fe	211
62. Umsetzung von BSD mit CpFeCl_2	212
63. Umsetzung von $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ mit CpFeCl_2	214
64. Umsetzung von BSD mit Cp_2Co	214
65. Umsetzung von $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ mit Cp_2CoCl	217
66. Umsetzung von BSD mit Cp_2Ni	218
67. Umsetzung von BSD mit CuCl	212
68. Umsetzung von BSD mit CuCl_2	222
69. Umsetzung von BSD mit CuBr	223
70. Thermolyse von $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$	223
71. Umsetzung von BSD mit CuJ im Molverhältnis 1:2 ...	225
72. Umsetzung von BSD mit CuJ im Molverhältnis 6:1 ...	226
a. Isolierung von gelbem $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$	226
b. Isolierung von rotem $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$	227
c. zum ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CuJ} \cdot n\text{BSD}$	228
73. Darstellung der gelben Komplexe $\text{CuHal} \cdot \text{BSD}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$)	229
74. Umsetzung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ mit Methanol	231
75. Umsetzung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ mit etherischer Salzsäure	231
76. Umsetzung von $\text{CuCl} \cdot n\text{BSD}$ mit Methanol	232
77. Umsetzung von BSD mit AgCl	233

	Seite
78. Umsetzung von BSD mit ZnCl_2 in Ether	233
a. Umsetzung im Molverhältnis 4:1	233
b. Umsetzung im Molverhältnis 4:1 (rasches Auftauen auf Raumtemperatur)	235
c. Umsetzung im Molverhältnis 2:1	235
79. Umsetzung von BSD mit ZnCl_2 in Pentan	237
80. Umsetzung von BSD mit CdCl_2	238
81. Umsetzung von BSD mit HgCl_2	239
82. Umsetzung von BSD mit FeCl_3 bzw. FeCl_2	240
83.-87. Umsetzung von BSD mit NiCl_2	241
CoCl_2	241
MnCl_2	241
CrCl_3	241
VCl_3	241
D. Anhang: MS-Zerfallsschemata einiger weiterer Komplexe ..	243
E. Zusammenfassung	248
F. Literatur	254

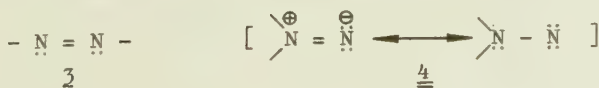
Bis(trimethylsilyl)diazene als Komplexligand und Reaktionspartner für Übergangsmetallverbindungen

A. Einleitung, Aufgabenstellung, Überblick

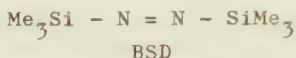
Bis(organyl)diazene (organische Azoverbindungen) mit der charakteristischen Atomgruppierung 1 können sowohl über ihre freien n-Elektronenpaare unter Bildung von σ -Komplexen als auch über ihr π -Elektronenpaar unter Bildung von π -Komplexen an Nebengruppenmetalle gebunden werden¹⁾. Bis(silyl)diazene (Azosilane) mit der charakteristischen Atomgruppierung 2 sollten sich aufgrund der gegenüber 1 außergewöhnlich hohen bzw. niedrigen Energie ihres obersten besetzten n- bzw. untersten unbesetzten π^* -Molekülorbitals²⁾ noch besser als σ - sowie π -Komplexliganden eignen (Möglichkeit zur Bildung starker Bindungen mit den "basischen" n-Elektronenpaaren und starker Rückbindungen mit der "sauren" π^* -Elektronenlücke).



Wegen der hohen, bei Organylgruppen im allgemeinen nicht zu beobachtenden Wanderfähigkeit von Silylgruppen ist im Falle der Azosilane damit zu rechnen, daß sie sowohl in der Diazene-Form (charakteristisches Strukturelement 3 als auch in der Isodiazene-Form (Aminonitren-Form, charakteristisches Strukturelement 4) als Komplexligand zu wirken vermögen (Möglichkeit zur Isomerisierung Diazene $\rightleftharpoons$ Isodiazene während der Komplexierung).

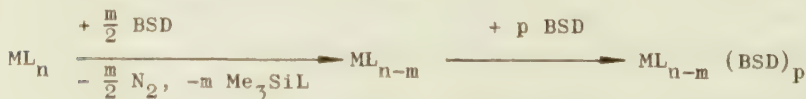


Um erste Kenntnisse über das komplexchemische Verhalten von Azosilanen zu erhalten, wurde mir die Aufgabe gestellt, das vor einigen Jahren im Arbeitskreis N.Wiberg erstmals synthetisierte²⁾, blaue Bis(trimethylsilyl)diazen (BSD)

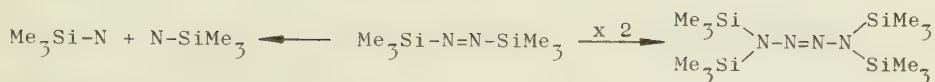


mit Verbindungen von Elementen der ersten Übergangsperiode - und zwar mit Metallocenen, Cyclopentadienylmetallhalogeniden und Metallhalogeniden - umzusetzen. Darüber hinaus sollte versucht werden, synthetisierte BSD-Komplexverbindungen durch protolytische Desilylierung in Komplexverbindungen des Diazens bzw. Isodiazens überzuführen.

Tatsächlich konnte, wie dem Nachfolgenden zu entnehmen ist, BSD in vielen Fällen komplexchemisch an die eingesetzten Nebengruppenmetallverbindungen gebunden werden, und zwar bevorzugt in der Isoform. Beispiele sind Komplexe wie $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$), $[\text{CpM} \cdot \text{BSD}]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$), $\text{CpV}(\text{BSD})_2$, $\text{CuHal} \cdot n\text{BSD}$ ($n = 0,5, 1$). Neben Komplexierung von BSD bzw. Iso-BSD direkt an den Komplexpartner beobachtet man wegen der hohen Reaktivität des Azosilans für Redoxreaktionen häufig Komplexierung nach Reduktion der Übergangsmetallverbindung durch BSD:



Weitere, im Zusammenhang mit Umsetzungen von BSD mit Komplexverbindungen beobachtete Reaktionen betreffen die Spaltung bzw. Dismerisierung von BSD



unter Bildung von Trimethylsilylazen-Komplexen

(z.B. $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$, $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$) bzw. Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (z.B. Reaktion von BSD mit ZnCl_2 , CdCl_2).

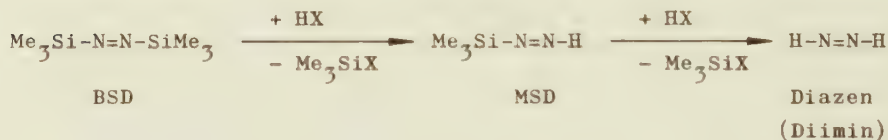
Der nachfolgende, die experimentellen Ergebnisse zusammenfassende, allgemeine Teil der Arbeit gliedert sich entsprechend dem Gesagten in Umsetzungen von BSD mit Metallocenen (Kapitel 2.1), mit Cyclopentadienylmetallhalogeniden (Kapitel 2.2) sowie mit Metallhalogeniden (Kapitel 2.3), wobei jeweils gebildete BSD-Komplexe strukturell und chemisch charakterisiert wurden. Diesen drei Kapiteln sind im Kapitel 1 Untersuchungen zur Protolyse von BSD vorgeschaltet. Sie sind einerseits zum Verständnis für die geplanten Untersuchungen zur Protolyse der BSD-Komplexe wesentlich, andererseits sollte mit ihnen auch die prinzipielle Möglichkeit einer Verwendung von BSD als Generator für Diazen und dessen direkte Komplexierung überprüft werden.

B. Allgemeiner Teil

1. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen mit Brönsted -Säuren

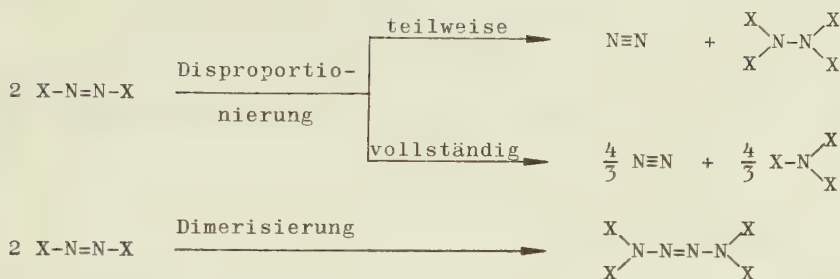
1.1. Vorbemerkung

Durch Protolyse mit einer protonenaktiven Verbindung HX (X = OH, OR, Cl usw.) lassen sich allgemein in Silylstickstoffverbindungen Silylgruppen gegen Wasserstoff austauschen. Im Falle von BSD erwartet man demgemäß folgenden Reaktionsablauf:



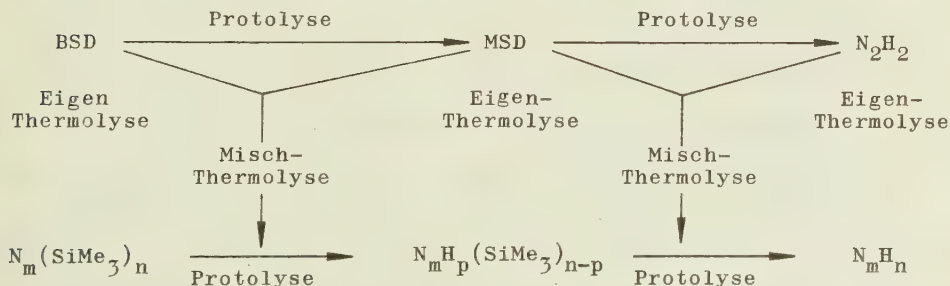
BSD geht über MSD [Mono(trimethylsilyl)diazen] in Diazen über. In der Reihenfolge BSD²⁾, MSD⁴⁾, Diazen⁵⁾ nimmt die Thermostabilität der Azoverbindung stark ab (reines BSD zersetzt sich oberhalb -30°C, reines Diazen bereits oberhalb -180°C). Mit der Protolyse von BSD kann mithin Thermolyse der Protolyseprodukte einhergehen.

BSD zersetzt sich nun thermisch einerseits unter teilweiser bzw. vollständiger "Disproportionierung" in Stickstoff sowie Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin bzw. Tris(trimethylsilyl)amin, andererseits unter "Dimerisierung" in Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (neben X₄N₂ und X₃N entstehen auch unter H-Aufnahme aus dem Lösungsmittel X₃N₂H und X₂NH; X = Me₃Si)²⁾:



Ein "Zerfall" von BSD in Hexamethyldisilan ⁷⁾ und Stickstoff wird nicht beobachtet. Entsprechendes gilt offenbar für MSD (X, X = Me₃Si, H) ⁴⁾. Demgegenüber beobachtet man im Falle von Diazen (X = H) zusätzlich zu teilweiser und vollständiger Disproportionierung sowie zu Dimerisierung (Bildung von NH₄N₃) auch in geringem Umfang Zerfall ⁵⁾. Die Zerfallsreaktion ist dabei basenkatalysiert ²⁵⁾.

Gemäß folgendem Schema können sich die möglichen Produkte der Protolyse von BSD (N₂, N₂H₄, NH₃, HN₃, H₂) formal auf verschiedenen Wegen bilden, je nachdem die Protolyse oder die Thermolyse rascher abläuft.



Die Protolyse dürfte insbesondere im Falle der Einwirkung starker Säuren (möglicherweise auch starker Basen) auf die silylierten

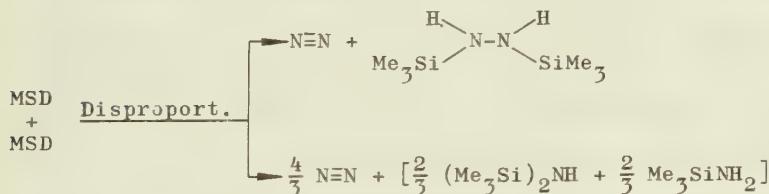
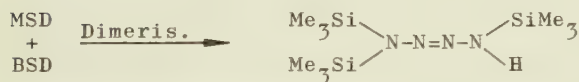
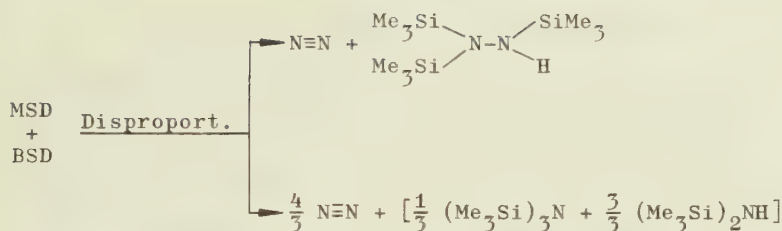
Diazene rascher als die Thermolyse ablaufen. Auch Verdünnung der Azoverbindung bzw. Verwendung polarer Lösungsmittel dürfte sich vorteilhaft auf das Protolyse/Thermolyse-Verhältnis auswirken. Schließlich sollte bei BSD das Geschwindigkeitsverhältnis Protolyse/Thermolyse größer als bei MSD sein.

1.2. Hydrolyse von BSD

Vereinigt man in Pentan oder Benzol gelöstes BSD mit Wasser bei $20-40^{\circ}$, so findet man als Produkte der in mehreren Wochen ablaufenden BSD-Hydrolyse⁷⁾ letztlich Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und -tetrazen neben Me_3SiOH und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.

Da das unter den Reaktionsbedingungen nicht hydrolysierende Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin bzw. -tetrazen nur direkt aus thermolysierendem BSD stammen kann, erfolgen im vorliegenden Fall offensichtlich Thermolyse (20%) und Hydrolyse (80%) gleichzeitig.

Die Hydrolyse wickelt sich dabei in zwei geschwindigkeitsverschiedenen Reaktionen ab: Zunächst bilden sich in einigen Stunden Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und -tetrazen, Tris(trimethylsilyl)-hydrazin und -tetrazen sowie Bis(trimethylsilyl)amin und als kurzlebiges Hydrolysezwischenprodukt Bis(trimethylsilyl)hydrazin neben Me_3SiOH und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, dann hydrolysieren $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in Tagen weiter. Ein Teil von gebildetem Tris(trimethylsilyl)hydrazin sowie Bis(trimethylsilyl)amin stammt dabei zusammen mit Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und -tetrazen aus der BSD-Thermolyse; für den verbleibenden Teil müssen Reaktionen von MSD mit BSD bzw. - untergeordnet - von MSD mit MSD verantwortlich gemacht werden:



Diazene entsteht unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich nicht, da MSD sehr thermolabil ist⁴⁾ und deshalb rascher mit BSD bzw. MSD als mit Wasser weiterreagiert (gebildetes, symmetrisches Bis(trimethylsilyl)hydrazin, das wie Trimethylsilylamin rasch hydrolysiert, kann nicht aus der Hydrolyse von Tris(trimethylsilyl)hydrazin stammen; letztere Verbindung hydrolysiert nämlich zu asymmetrischem Bis(trimethylsilyl)hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$). Die Tetrazene $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ sind unter den Reaktionsbedingungen thermostabil⁶⁾. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ hydrolysiert aber sehr rasch, und die gebildeten Hydrolyseprodukte

zersetzen sich dann in N_2H_4/N_2 bzw. in NH_4N_3 ⁸⁾.

Verwendet man als Hydrolysemedium statt unpolarem Pentan oder Benzol polare Lösungsmittel (Et_2O , THF, CH_3CN), so nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit zu und der Anteil an BSD-Thermolyse erwartungsgemäß ab. Darüber hinaus nimmt in Benzol als Hydrolysemedium der BSD-Thermolyseanteil mit abnehmender BSD-Konzentration ab, da die Geschwindigkeit der nach höher als der 1. Ordnung ablaufenden Thermolyse naturgemäß mit der Verdünnungsstärke mehr abnimmt als die formal nach Pseudo-1. Ordnung verlaufende Hydrolyse. Schließlich beobachtet man auch im Falle der Umsetzung von BSD mit "saurem" bzw. "alkalischem" Wasser ($pH \gtrless 7$) Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit (vollständiger Umsatz bei 0° in <10 min) und damit eine Abnahme des BSD-Thermolyseanteils (Versuch 1).

Im einzelnen ergab sich im Falle letztgenannter Umsetzung das aus den Versuchen 1a-f folgende, durch Abbildung 1 wiedergegebene Bild: Aus den letztlich erfaßbaren Reaktionsprodukten N_2 , H_2 , NH_3 , N_2H_4 , HN_3 folgt, daß im pH-Bereich von -1 bis +14 die teilweise Disproportionierung Hauptreaktion bleibt (70-85%).

Als Nebenreaktion beobachtet man die vollständige Disproportionierung (10-25%). Untergeordnet (3-8%) tritt die Dimerisierung auf. Zerfall tritt nur bei der Hydrolyse in stark alkalischem Milieu untergeordnet ein.

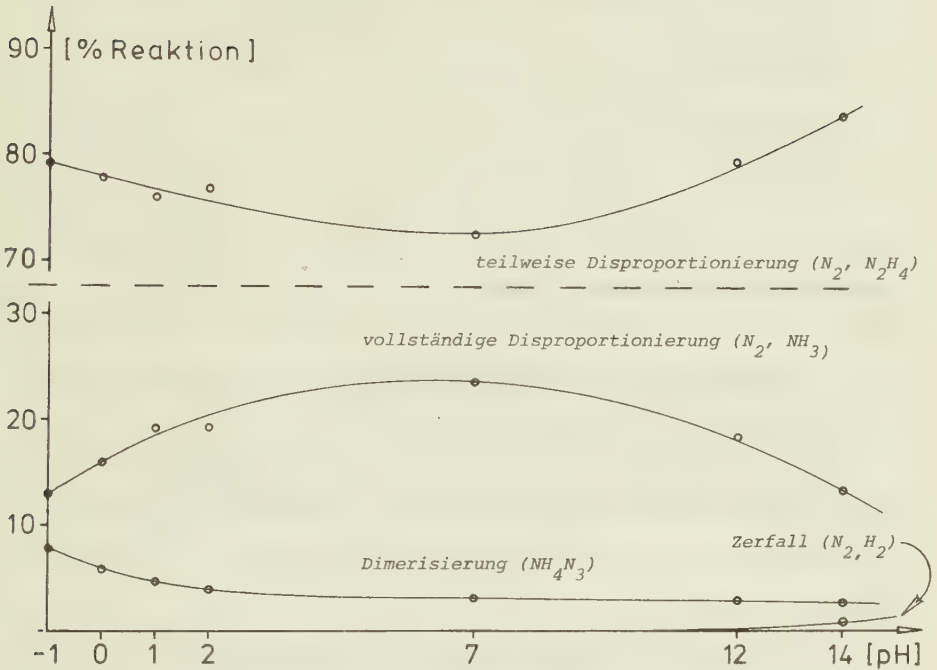


Abb. 1: Hydrolyse von BSD mit "saurem" bzw. "alkalischem" Wasser
Versuche 1a-1f

Der prozentuale Anteil der Einzelreaktionen am Gesamtumsatz ist pH-abhängig (Abb. 1). Die Disproportionierungsausbeuten nähern sich in Richtung pH = 7 gegen pH = 0 bzw. 14 den für die Thermolyse von Diazen aufgefundenen Ausbeuten³¹⁾;

Ausgangssystem	Reaktionen			
	% Zerfall	teilw. % Dispr.	vollst. % Dispr.	% Dimer.
BSD/H ₂ O (pH = 7)	-	73	23	4
BSD/H ₂ O (pH = 0)	-	78	16	6
BSD/H ₂ O (pH = 14)	wenig	85	13	2
Diazen	2	90	7	1

Dies spricht dafür, daß die Hydrolysereaktion vor der Thermolyse-reaktion bei niedrigem und hohem pH an Bedeutung gewinnt:

Während im Falle der Hydrolyse mit neutralem Wasser BSD-Thermolyse und -Hydrolyse gleichzeitig ablaufen, und gebildetes MSD wohl vor seiner Weiterreaktion mit BSD und MSD nicht weiter hydrolysiert wird, dürfte BSD im stark sauren bzw. alkalischen Milieu ausschließlich zu MSD und darüber hinaus teilweise zu Diazen hydrolysieren. Gebildetes MSD und Diazen können dann mit Diazen, MSD bzw. auch BSD weiter abreagieren.

Die geringfügige Zunahme der Ausbeute an Zerfallsreaktion im alkalischen Milieu steht in Übereinstimmung mit alten Befunden²⁵⁾, wonach der Diazen-Zerfall basenkatalysiert ist. Die geringfügige Zunahme der Ausbeute an Dimerisierungsreaktion im sauren Milieu spricht andererseits dafür, daß die Diazen-Dimerisierung säurekatalysiert ist (s.unten).

1.3. Alkoholyse von BSD

Zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Protolyse von BSD wurde das Protolysemedium Wasser durch Alkohol ersetzt (Übergang vom 2- zum 1-Phasensystem). Die im Falle der Umsetzung von BSD bei -20° mit Methanol bei verschiedenen pH's erhaltenen Ergebnisse (Versuche 2a-2d; Umsetzung ist in Sekunden beendet) sind in Abb.2 graphisch wiedergegeben.

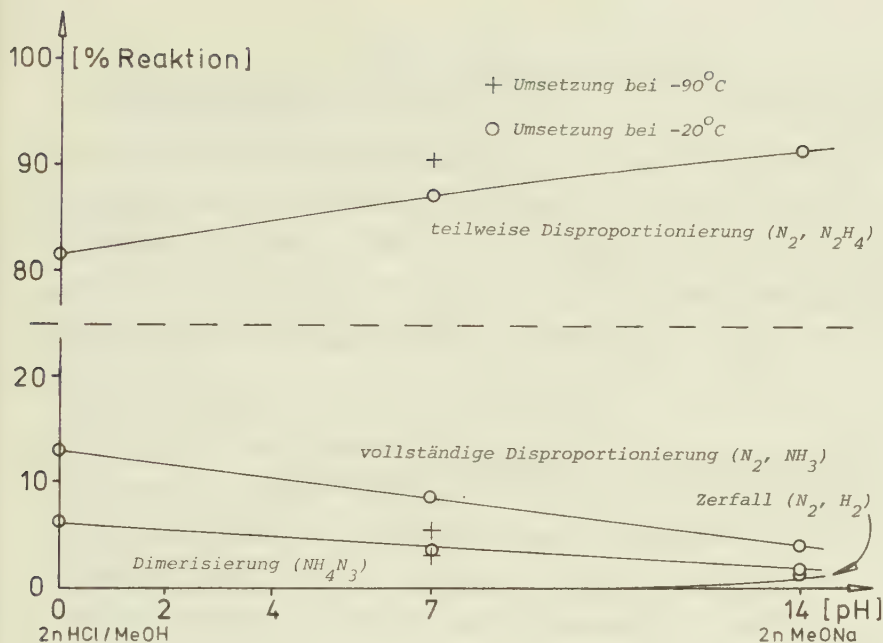
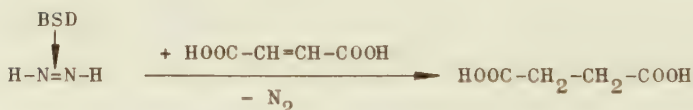


Abb. 2: Protolyse von BSD mit "saurem" bzw. "alkalischem" Methanol bei $-20^{\circ}C$ bzw. $-90^{\circ}C$, Versuche 2a-2d

Ersichtlicherweise sind die Reaktionsausbeuten für Hydrolyse und Methanolyse im sauren Milieu etwa gleich. Die Ausbeuten durchlaufen jedoch mit steigendem pH kein Minimum bzw. Maximum (offenbar findet im gesamten Bereich keine BSD-Thermolyse statt, wie auch schon aus der niedrigen Umsetzungstemperatur hervorgeht) und kommen im alkalischen recht nahe an die für Diazen gefundenen Reaktionsausbeuten heran (vgl. oben). Wieder sind die Ergebnisse mit basenkatalysiertem Diazenzerfall und säurekatalysierter Diazendimerisierung erklärbar. Die relativ geringe Zunahme der Zerfallsreaktion im alkalischen (vgl. hierzu alkalischer Zerfall von Tosylhydrazid)³¹⁾ ist mit der wohl hohen Geschwindigkeit der Reaktion

von Diazen mit BSD, das ja in relativ hoher Konzentration vorliegt, erklärbar (bei der langsam ablaufenden alkalischen Zersetzung von Tosylhydrazin bei 100° reagiert gebildetes Diazen rasch mit der Base ab, es kommt nicht zum Aufbau einer wesentlichen N_2H_2 -Konzentration). Zum Problem der starken Zunahme der vollständigen Disproportionierung und der damit verbundenen Abnahme der teilweisen Disproportionierung im Säuren, vgl. Kap.1.5.

Wieviel BSD im Laufe der Methanolyse letztlich in Diazen übergeht, läßt sich den Versuchen nicht entnehmen. Daß bei der Alkoholyse Diazen entsteht, läßt sich jedoch beweisen (Versuch 8): Wird BSD mit Ethylenglykol-monomethylester in Dibutylether (oder THF) in Anwesenheit von Fumarsäure protolysiert, so erhält man als Produkt u.a. Bernsteinsäure, die sich nur auf dem Wege



gebildet haben kann²⁵⁾ (Bernsteinsäure kann nicht direkt aus BSD und Fumarsäure stammen; denn BSD silyliert Fumarsäure nicht unter Bildung von $\text{HOOC}-\text{CHSiMe}_3-\text{CHSiMe}_3-\text{COOH}$. Auch würde letztere Verbindung nicht zu Bernsteinsäure hydrolysieren). Die Ausbeute an Bernsteinsäure nimmt mit steigender Alkoholysetemperatur zu (Versuche 8a-8c), was darauf zurückgeführt werden kann, daß entweder N_2H_2 bei höherer Temperatur besser hydriert^{25,31)}, oder mit steigender Temperatur mehr N_2H_2 aus BSD in Freiheit gesetzt wird (vgl. hierzu Versuche 2a und 2b).

1.4. Protolyse von BSD mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure bzw. Fluorsulfonsäure in Ether

Vereinigt man BSD nicht mit methanolischer HCl, sondern mit etherischer HCl (Versuch 3), etherischer H_2SO_4 (Versuch 4) bzw. etherischer FSO_3H (Versuch 5), so beobachtet man bei etwa -90° Umsetzungstemperatur (nach Aufarbeitung bei RT) eine starke Zunahme der Dimerisierungsreaktion auf Kosten der teilweisen Disproportionierung:

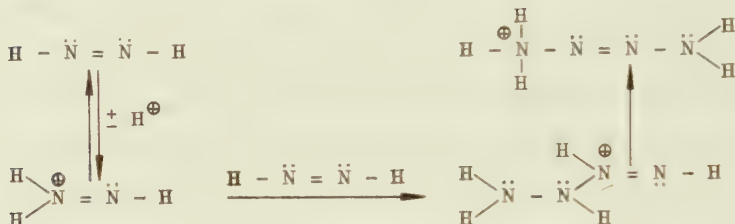
LM	% Disproportionierung		% Dimerisierung
	teilweise	vollständig	
Methanol / HCl	82	12	6
etherische HCl	69	7	24
etherische H_2SO_4	65	8	27
etherische FSO_3H	56	9	35

Somit ist die Ammoniumazidbildung säurekatalysiert und sollte über ein protoniertes Tetrazen als Reaktionszwischenstufe gebildet werden.

Nun zersetzen sich Tetrazene sowie protoniertes Tetrazen (Tetrazeniumsulfat) bereits ab etwa $-20^{\circ}C$ zu Ammoniumazid¹⁸⁾, so daß sich selbstverständlich bei der analytischen Aufarbeitung bei RT zwischenzeitlich gebildetes Tetrazen vollständig in Ammoniumazid isomerisiert hätte. Dieser Umstand legte die Untersuchung der kalten Reaktionsgemische auf evtl. entstandenes Tetrazen nahe (Versuche 4 u. 5):

Tatsächlich läßt sich Tetrazen in der Kälte - nach Freisetzen durch Basen (Et_3N und NH_3) - sowohl massenspektrometrisch (Molekülion $M^+ = 60$), wie auch indirekt chemisch als Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (nach Germylierung mit Et_2NGeMe_3) in etwa 10 %iger Ausbeute (bez.auf einges.BSD) nachweisen¹³²⁾.

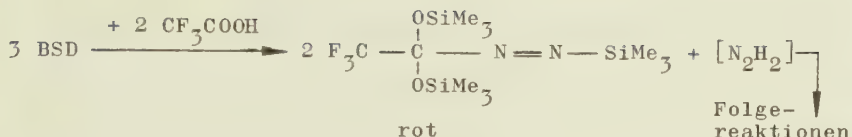
Die säurekatalysierte Dimerisierung von Diazen könnte folgendermaßen ablaufen:



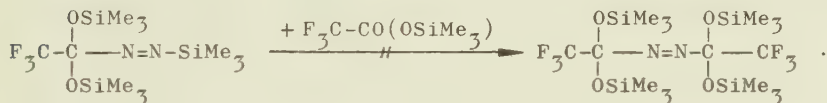
Für diesen Mechanismus spricht, daß ein der postulierten Zwischenstufe H_2NNH^+ entsprechendes Kation Me_2NNH^+ als Zwischenstufe der zu Tetramethyltetrazen führenden Oxidation von 1,1-Dimethylhydrazin in saurem Milieu nachgewiesen wurde⁸⁹⁾. Daß als Folge der säurekatalysierten Dimerisierung von N_2H_2 bei tiefen Temperaturen neben protoniertem, bei -78°C metastabilem trans-2-Tetrazen auch NH_4N_3 entsteht, läßt sich möglicherweise mit einer Umlagerung des aus N_2H_3^+ und N_2H_2 zunächst gebildeten protonierten 1-Tetrazens nicht nur in protoniertes 2-Tetrazen, sondern zusätzlich in Ammoniumazid erklären. Darüber hinaus könnte aus dem 1-Tetrazenium neben protoniertem trans- auch protoniertes cis-2-Tetrazen entstehen, welches selbst bei -78° in Ammoniumazid übergeht¹¹⁵⁾.

1.5. Protolyse von BSD mit Trifluoressigsäure in Ether

Die Umsetzung von BSD mit etherischer Trifluoressigsäure verläuft in anderer als der gewünschten Richtung (Versuch 6). Gemäß der Summenreaktion

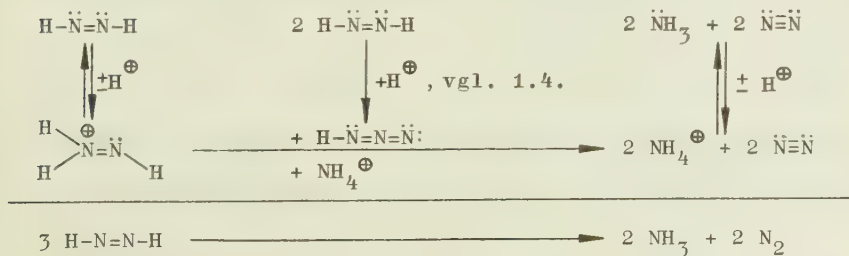


erhält man $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{-N}=\text{N-SiMe}_3$ als rote, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Offenbar wirkt Trifluoressigsäure zunächst als Protolysemittel bezüglich BSD und geht in den Trimethylsilylester über, der, wie ein unabhängiger Versuch bestätigte, BSD addiert (Versuch 7). Die rote Azoverbindung addiert kein zweites Molekül Trifluoressigsäure-trimethylsilylester, gemäß



1.6. Protolyse in Anwesenheit von HN_3

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Diazendimerisierung säurekatalysiert ist, und daß die vollständige Disproportionierung insbesondere im sauren etherischen Milieu auf Kosten der teilweisen Disproportionierung bevorzugt abläuft. Es wäre nun - unter Berücksichtigung beider Befunde - folgender Reaktionsweg der vollständigen Disproportionierung denkbar:



Zur Überprüfung der Reaktionshypothese wurde BSD in Anwesenheit von Stickstoffwasserstoffsäure protolysiert (Versuch 9), und die Menge des gebildeten Stickstoffs bestimmt (die N_2 -Menge muß, falls HN_3 in der angegebenen Weise reagiert, stark zunehmen, maximal auf 200 %, bezogen auf eingesetztes BSD). Tatsächlich deuten die durchgeführten Versuche (9 a-d) auf eine Reaktion von Diazen mit Stickstoffwasserstoffsäure, und zwar insbesondere deshalb, weil Diazen, erzeugt aus Azodicarbonsäureester, in ähnlicher Weise im sauren Milieu abreagiert (Versuch 4 f):

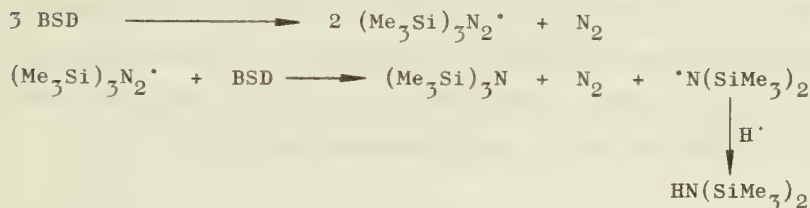
Reaktionssysteme:	$Et_2O/HCl/H_2O/0^\circ C$	$MeOH/HCl/H_2O/0^\circ C$	
Diazenquelle:	BSD	BSD	Azoester
ohne HN_3	50 % N_2	50 % N_2	50 % N_2
mit überschüssigem HN_3	98 % N_2	n.b.	170 % N_2

Darüber hinaus spricht die Tatsache, daß $(MeO)_3SiN_3$ mit BSD in $(MeO)_3SiN(SiMe_3)_2$ und Stickstoff übergeführt wird⁹⁾, für den postulierten Mechanismus.

Daß im Falle von BSD weniger Stickstoff als im Falle von $ROOC-N=N-COOR$ als Diazenquelle entsteht, deutet darauf hin, daß sich Diazen und möglicherweise auch das Zwischenprodukt MSD mit überschüssigem BSD (und teilweise mit MSD, Diazen) umsetzt, ist aber wohl auch darauf zurückzuführen, daß sich die Reaktionspartner infolge des Zweiphasensystems weniger gut mischen. Das Ergebnis des Azodicarbonsäureesters deutet andererseits auf eine bevorzugte Reaktion von N_2H_2 mit HN_3 .

Der Sachverhalt ist sicher komplexer als dargestellt, denn die gefundenen Produkte der vollständigen Disproportionierung

N_2 und NH_3 entstehen möglicherweise auch noch auf anderen Reaktionswegen. So bilden sich etwa die Silylamine $(Me_3Si)_3N$ und $(Me_3Si)_2NH$ im Zuge der BSD-Thermolyse folgendermaßen⁷⁾:

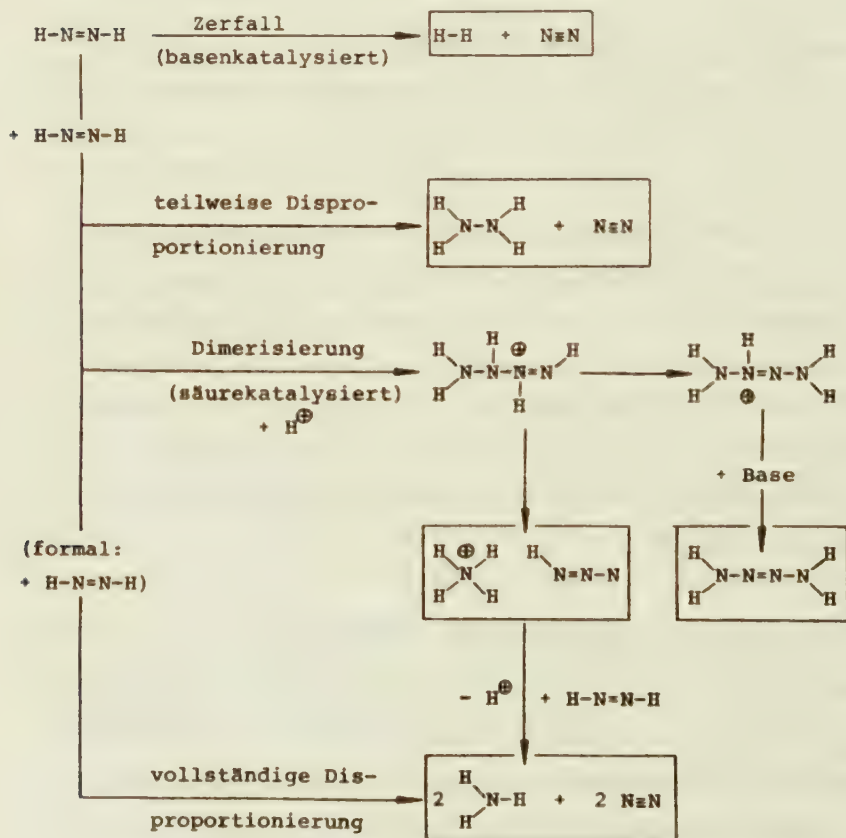


Das gesamte Reaktionssystem ist mithin recht verwickelt, wie auch aus der unterschiedlichen pH-Abhängigkeit der prozentualen Anteile der Thermolysereaktion im Falle der Hydrolyse und Methanolyse hervorgeht. Nur im stark sauren Milieu dürfte die vollständige Disproportionierung wesentlich nach obigem Reaktionsschema ablaufen. Die prozentualen Reaktionsausbeuten sind demgemäß im Falle der sauren Hydrolyse sowie Methanolyse vergleichbar. Dabei ist der prozentuale Anteil der Dimerisierungsreaktion natürlich höher als wiedergegeben, da ja durch Dimerisierung gebildetes HN_3 durch N_2H_2 wieder zerstört wird (im vorliegenden Fall etwa 20 % neben 80 % teilweiser Disproportionierung).

1.7. Abschließende Bemerkungen zur BSD-Protolyse

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes Bild: Aus BSD läßt sich durch Protolyse Diazen in Freiheit setzen. BSD ist jedoch kein idealer Diazengenerator, da 1) neben der Diazenbildung Zersetzungsprodukte des Protolysezwischenprodukts MSD (unter besonderen Bedingungen auch Zersetzungsprodukte von BSD), 2) Reaktionsprodukte von Diazen bzw. MSD mit BSD und MSD ent-

stehen. In Übereinstimmung mit publizierten Ergebnissen²⁵⁾ wurde gefunden, daß sich Diazen hauptsächlich in N_2 und N_2H_4 disproportioniert (teilweise Disproportionierung). Darüber hinaus beobachtet man in Übereinstimmung mit der Literatur insbesondere im stark alkalischen Milieu Zerfall in N_2 und H_2 . Dimerisierung unter Bildung von NH_3/HN_3 und Tetrazen N_4H_4 ist, wie gefunden wurde, im sauren Milieu bevorzugt. HN_3 kann dabei mit Diazen weiter zu NH_3 und N_2 abreagieren:



2. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen (BSD) mit Lewis-Säuren

Bereits 1925 berichteten Diels und Koll⁸⁴⁾ über die Komplexbildung aliphatischer Azoverbindungen mit Kupfer(I)-halogenid und über "die Möglichkeit, auf diese Weise zersetzliche Azoverbindungen zu stabilisieren". Sie hielten es aufgrund ihrer Arbeiten sogar für denkbar, den Azogrunderkörper Diazen (N_2H_2) durch Komplexbildung mit Kupfer(I)-halogenid zu stabilisieren.

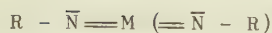
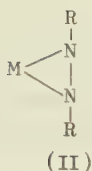
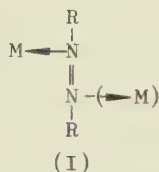
Die erstmalige Komplexbildung von Azobenzol mit Titan-tetrachlorid beschrieben 1935 Dermer und Fermelius⁸⁵⁾. Kurz danach äußerten Kharasch und Ashford⁸⁶⁾ im Zusammenhang mit der Darstellung eines Azobenzol-Platinkomplexes die Vermutung, daß die Azofunktion olefinähnliche Bindungen zu Übergangsmetallen ausbilden könne.

Die eigentliche Erforschung des komplexchemischen Verhaltens von Azoverbindungen (einschließlich N_2) begann 1963: waren bis zu diesem Zeitpunkt wenige Beispiele der Komplexbildung von Azoverbindungen durch Übergangsmetallhalogenide bekannt geworden, so veröffentlichten Kleimann und Dubeck⁹²⁾ 1963 erstmalig die Synthese einer Komplexverbindung aus einem Metalloccen (Cp_2Ni) und Azobenzol, die darüber hinaus eine ungewöhnliche Struktur aufwies (erstes Beispiel einer ortho-Metallierung; s.u.). Im Anschluß daran isolierten und untersuchten mehrere Forschergruppen die verschiedensten Produkte aus organischen Diazenen und Übergangsmetallkomplexen ML_n (L = Phosphan, Carbonyl, Cyclopentadienyl, usw.)⁹⁰⁾.

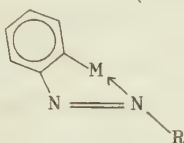
Fast durch Zufall wurde 1965 der erste Komplex des Distickstoffs durch Senoff und Allen⁸⁷⁾ dargestellt. Diese Entdeckung führte dann zu einer wahren Flut von Arbeiten, die sich mit der Komplexierung des reaktionsträgen, molekularen Stickstoffs wie auch der Umwandlung der Distickstoff- in Diazen- sowie Ammoniak- und Hydrazinkomplexe befaßten⁸⁸⁾: gelingt es doch der Natur molekularen Stickstoff unter milden Bedingungen enzymatisch in Ammoniak überzuführen¹³³⁾.

Die bereits einleitend erwähnte, von Diels und Koll ins Auge gefaßte Möglichkeit einer Stabilisierung von Diazen ($H-N=N-H$) am Übergangsmetall gelang tatsächlich 45 Jahre später: Ohme und Gründemann komplexierten 1970 Diazen mit Kupfer(I)-chlorid als $Cu_2Cl_2 \cdot N_2H_2 \cdot 5 NaCl$ ⁹¹⁾. Zu diesem ersten Diazenkomplex gesellten sich wenig später (1972) weitere, in den Arbeitskreisen Chatt bzw. Sellmann dargestellte Diazenkomplexe^{93,96)}. Wie die Distickstoff-, sind auch die Diazenkomplexe von besonderem Interesse, da sie eine mögliche Zwischenstufe der natürlichen Stickstoffumwandlung darstellen¹³³⁾.

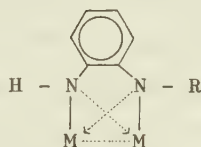
Abgesehen von Diazen wurde das komplexchemische Verhalten anorganischer Diazene bisher nicht untersucht. Nachfolgend wird über das Reaktionsverhalten des Azosilans Bis(trimethylsilyl)diazen (BSD) gegenüber Übergangsmetallverbindungen des Typs Cp_2M , Cp_mMCl_n und MCl_n ($Cp = C_5H_5$, $M =$ Metall der ersten Übergangsreihe) berichtet. Dazu soll zunächst auf mögliche und aufgefundene Strukturen organischer Diazenkomplexe $M(R_2N_2)$ eingegangen werden:



(V)



(VI)



(VII)

Im Strukturtyp I findet eine monohapto-Koordination über das freie n-Elektronenpaar des Stickstoffs statt (z.B. in $(CO)_5Cr \cdot Ph_2N_2^{94)}$). Entsprechende zweikernige Komplexe mit brückenständiger Azoverbindung liegen beispielsweise vor im oben angeführten Kupfer(I)-chloridkomplex, $[(CuCl)_2 \cdot N_2(CH_3)_2]_n^{84,95)}$ oder auch in $[(CO)_5Cr]_2 \cdot N_2Ph_2^{94)}$. In I wirkt jedes N-Atom formal als Zweielektronendonator. In II liegt dihapto-Koordination unter Veränderung der Bindungsordnung vor. Es bilden sich σ -Bindungen zum Übergangsmetall aus, das in diesem Fall formal zwei Elektronen erhält. Dihapto-Koordination liegt auch in III vor. Hier fungiert jedoch das π -System der Azoverbindung als zwei-Elektronendonator. Tatsächlich liegt wohl in vielen Fällen eine "Mischung" zwischen Strukturtyp II und III vor, wie in IV schematisch angedeutet (z.B. $[Cp_2M \cdot (N_2Ph_2)]$ ($M = Ti^{17}$, V^{17} , Mo^{97}) und $[L_2Ni \cdot (N_2Ph_2)]$ ($L = R_3P^{98}$, $t-BuNC^{99}$)).

Schließlich seien noch drei Beispiele der Koordination unter chemischer Veränderung des Organyldiazens erwähnt: In V hat sich die Komplexverbindung formal unter Spaltung der Azobindung

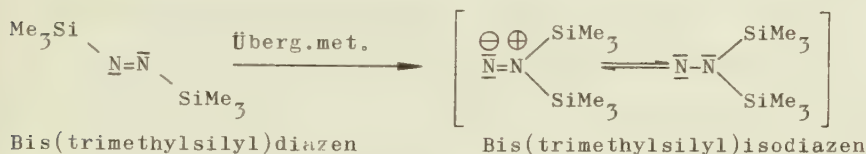
und Bildung zweier Organylnitrene angelagert (z.B. ergibt die Umsetzung von Hexafluorazomethan mit Vaska's Komplex die folgende Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{PMe})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{NCF}_3)]^{98})$). Arylsubstituierte Diazene koordinieren häufig unter ortho-Metallierung, wobei Strukturtyp VI resultiert (z.B. entsteht bei der bereits einleitend erwähnten Umsetzung von Nickelocen mit Azobenzol der folgende Komplex $[\text{CpNi}(\text{H}_4\text{C}_6\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)]^{92})$. Zuletzt sei hierzu auch noch die Koordination arylsubstituierter Diazene unter Ausbildung eines ortho-Semidingerüstes vermerkt (Strukturtyp VII; s. dazu l.c. 90).

Bis(trimethylsilyl)diazene (BSD) sollte sich nun aufgrund der gegenüber Organyldiazene außergewöhnlich hohen bzw. niedrigen Energie seines obersten besetzten n- bzw. untersten unbesetzten π^* -Molekülorbitals²⁾ noch besser als σ - sowie π -Komplexligand eignen (Möglichkeit zur Bildung starker Bindungen mit den "basischen" n-Elektronenpaaren und starker Rückbindungen mit der "sauren" π^* -Elektronenlücke). So sollte BSD also besonders gut dazu befähigt sein, Koordinationsverbindungen der Typen I bis IV auszubilden.

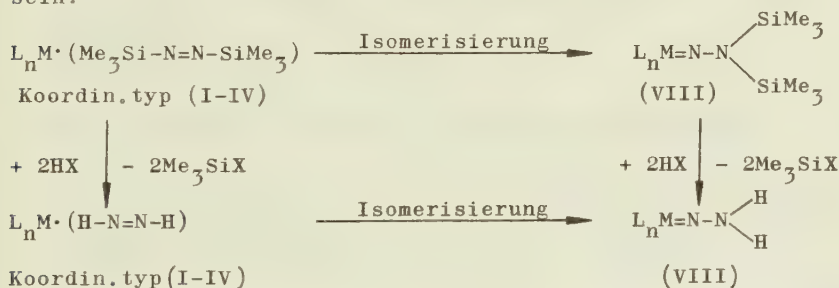
Auch eine Spaltung der BSD-Azobindung bei der Koordination an ein Übergangsmetall unter Bildung zweier Trimethylsilylnitren-Liganden gemäß V wäre von besonderem Interesse, da diese Reaktionsweise bei BSD bisher nicht beobachtet werden konnte.

Darüber hinaus kommt der Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens des Azosilans BSD schon wegen der bei Komplexen organischer Azoverbindungen nicht gegebenen "chemischen Beweglichkeit" der Substituenten (SiMe_3) an der Azogruppe besondere Bedeutung zu. Diese "Beweglichkeit" erlaubt einerseits eine

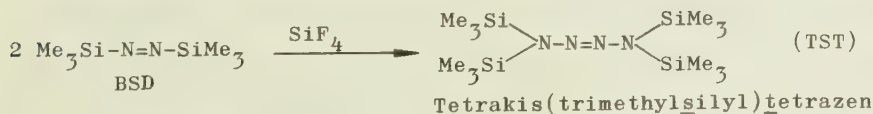
Isomerisierung unter Silylgruppenwanderung etwa zu iso-BSD;



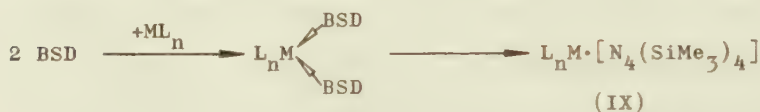
Aus thermodynamischen Gründen könnte die bei BSD selbst nicht zu beobachtende Isomerisierung im Übergangsmetallkomplex stattfinden und zu Komplexen des Strukturtyps VIII mit iso-BSD als monohapto-Ligand führen. Andererseits sollte aufgrund der "chemischen Beweglichkeit" der Silylgruppen auch die Möglichkeit zu ihrer protolytischen Ablösung und folglich eine Darstellung von Diazonkomplexen aus Silyldiazonkomplexen gegeben sein:



Isomerisierung von BSD unter Silylgruppenwanderung spielt wohl auch bei der vor einigen Jahren im Arbeitskreis Wiberg gefundenen Dimerisierungsreaktion⁶⁸⁾ von BSD eine Rolle: Bei der Einwirkung katalytischer Mengen von Lewisäuren der Hauptgruppenelemente (wie SiF_4) auf BSD in polaren Lösungsmitteln entsteht Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (TST):



Bisher ist es nicht gelungen, einen wohl intermediär gebildeten "Komplex" Lewisäure-(BSD)₂ zu isolieren, da diese offenbar sehr instabil sind. Denkbar ist, daß sich BSD bei der Umsetzung mit Lewisäuren der Nebengruppenelemente in ähnlicher Weise zu TST dimerisiert, wobei unter Umständen die primär entstehenden, zwei Moleküle BSD koordinierenden Komplexe des Typs IX stabil wären:

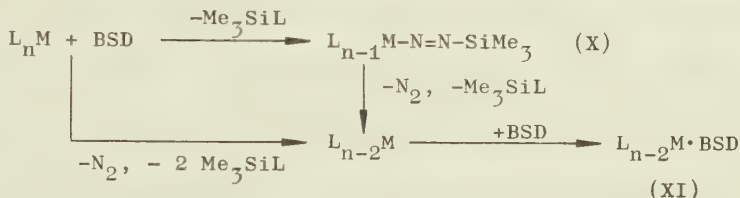


Eingangs wurde auf die besonderen elektronischen Eigenschaften des Azosilans BSD hingewiesen und auf die daraus resultierende Neigung von BSD Lewis-Säure-Base-Reaktionen einzugehen (Ausbildung von Donor- und Akzeptorkomplexen unter "teilweiser" Elektronenübertragung). Derartige Reaktionen sind Redoxreaktionen ("vollständige" Elektronenübertragung) im weiteren Sinne. Tatsächlich ist BSD sowohl ein Reduktions- wie auch ein Oxidationsmittel²⁾. Bei der Wirkung als Reduktionsmittel geht das Azosilan in Stickstoff, bei der als Oxidationsmittel in Hydrazin über:

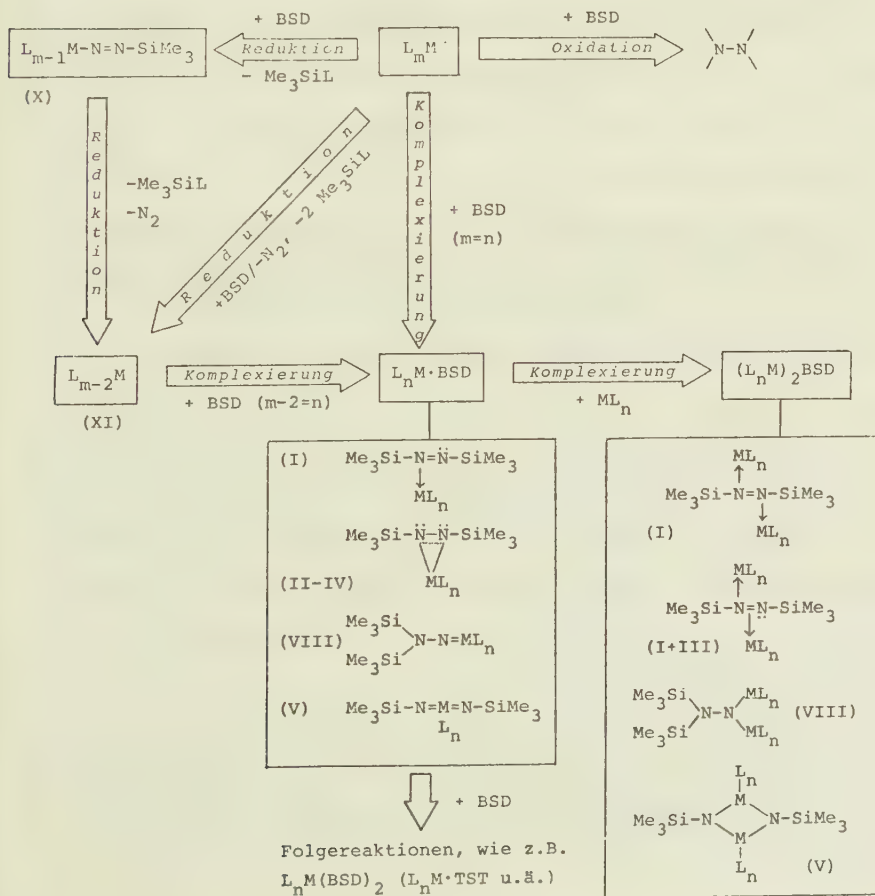


Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Untersuchungen ist besonders die reduzierende Eigenschaft gegenüber den eingesetzten Übergangsmetallkomplexen (z.B. Cp_mMHal_n) von Interesse, wobei sich einerseits (unter 1-Elektronenübergang) Trimethylsilyldiazenido-Komplexe¹⁰⁵⁾ des Typs X bilden könnten, andererseits aber die bei vollständiger Reduktion (unter einem 2-Elektronenübergang) entstehenden Komplexe L_{n-2}M ihrerseits als Komplexpart-

ner bezüglich BSD fungieren könnten (Bildung von Komplexen des Typs XI):



Schema 1: Denkbare Reaktionen von BSD mit Übergangsmetallverbindungen $L_n M$



2.1. Reaktion von BSD mit Metallocenen

Die Chemie der Sandwichkomplexe wird in diesen Monaten 27 Jahre alt¹¹⁻¹⁵⁾. Das thermodynamisch so stabile, der 18-Elektronenregel gehorchende Ferrocen Cp_2Fe erregte Anfang 1952 und in den seiner Veröffentlichung folgenden Monaten großes Aufsehen, das allenfalls noch vergrößert wurde durch die Synthese der elektronenärmeren Metallocene Cp_2M ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) sowie der elektronenreicheren ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). Heute ist die Chemie der Sandwichkomplexe, und hierbei speziell der Metallocene, ein weitgespanntes und vielfältiges Gebiet und trotz ihres - nach heutigen Maßstäben - bereits stattlichen Alters immer noch zu Überraschungen aufgelegt.

Dem Zentralatom der Metallocene Cp_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) fehlen in der Reihenfolge 4, 3, 2, 1, 0 Elektronen zur abgeschlossenen 18-Elektronenschale des darauffolgenden Edelgases Krypton, während Cp_2Co und Cp_2Ni einen Überschuß von 1 bzw. 2 Elektronen aufweisen. Tatsächlich ist Ferrocen - verglichen mit seinen Nachbarn - reaktionsträge, während die links von ihm stehenden Metallocene Lewis-Acidität, seine rechten Nachbarn dagegen Lewis-Basizität aufweisen. (Monomeres Cp_2Ti befindet sich elektronisch bereits in einem derart "unbefriedigtem" Zustand, daß es als solches nicht stabil ist und sich dimerisiert. Seine Struktur konnte erst 1974 aufgeklärt werden¹⁰⁾.)

Von Bis(trimethylsilyl)diazen (BSD), das sowohl als Elektrophil als auch -acceptor zu wirken vermag, war Reaktionsbereitschaft sowohl mit den Elektronenmangel- als auch mit den Elektronenüberschuß-Metallocenen zu erwarten. Diese Vor-

stellung wurde bestätigt.

BSD wurde mit den folgenden Metallocenen umgesetzt:

Metallocene	"Cp ₂ Ti"	Cp ₂ V	Cp ₂ Cr	Cp ₂ Mn	Cp ₂ Fe	Cp ₂ Co	Cp ₂ Ni
Versuche	13	31a-c	50,52	59	61	64	66

Versuch 19: "(Me₃SiC₅H₄)₂Ti"; Versuch 33: (Me₃SiC₅H₄)₂V;

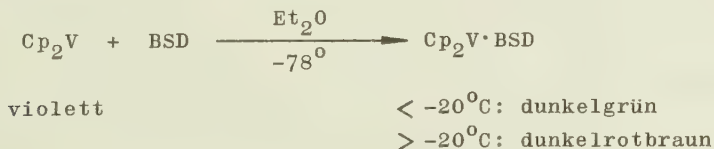
Versuche 23, 24: "Cp₂Zr"

BSD bildet mit Cp₂Ti (dargestellt in situ aus Cp₂TiCl₂), Cp₂V, Cp₂Cr und Cp₂Mn Koordinationsverbindungen der Summenformel Cp₂M·BSD, reagiert nicht mit Cp₂Fe und setzt sich mit Cp₂Co sowie Cp₂Ni in komplexer Weise um.

2.1.1. Zur Umsetzung von BSD mit Cp₂M (M = Ti, V, Cr, Mn):
Darstellung und Reaktivität von Bis(cyclopentadienyl)-
bis(trimethylsilyl)isodiazen-Komplexen

a. Bildung von Cp₂M·BSD (M = Ti, V, Cr, Mn) und
(Cp₂V)₂NSiMe₃-

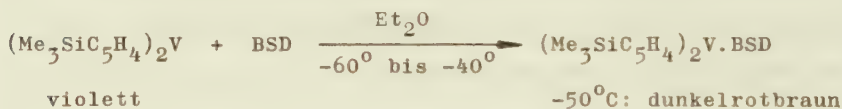
Bis(η-cyclopentadienyl)vanadium Cp₂V vereinigt sich mit einer äquimolaren Menge BSD (Versuch 31a) bei -78°C quantitativ zu einem dunkelgrünen Komplex Cp₂V·BSD¹⁶⁾, gemäß



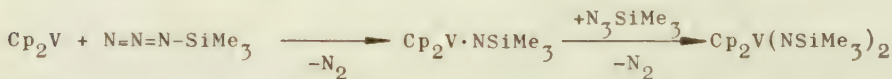
Der entstehende Komplex ist bis -20°C stabil und extrem luftempfindlich. Dunkelgrünes Cp₂V·BSD wandelt sich oberhalb -20°C rasch und quantitativ in einen isomeren, dunkelrotbraunen

Komplex $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}^{16,63)}$ um; die Isomerisierung wird nicht photochemisch eingeleitet (Versuch 31c).

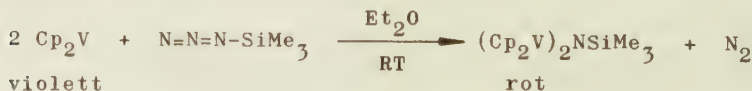
Ein Versuch, den thermolabilen, dunkelgrünen Komplex durch Einführung elektronenschiebender Me_3Si -Gruppen in die Cp-Liganden des Vanadiums zu stabilisieren (Versuche 32, 33) führte zum entgegengesetzten Ergebnis: Setzt man Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)vanadium mit BSD um, so bildet sich ohne eine erkennbare dunkelgrüne Zwischenstufe direkt der dunkelbraune, thermostabile Komplex (in 43 % iger Ausbeute):



Die Bildung eines Komplexes der Summenformel $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD} = \text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)_2$ wäre auch denkbar über die Reaktion von zwei Äquivalenten Trimethylsilylazid als N-SiMe₃-Generator mit einem Äquivalent Vanadocen, gemäß

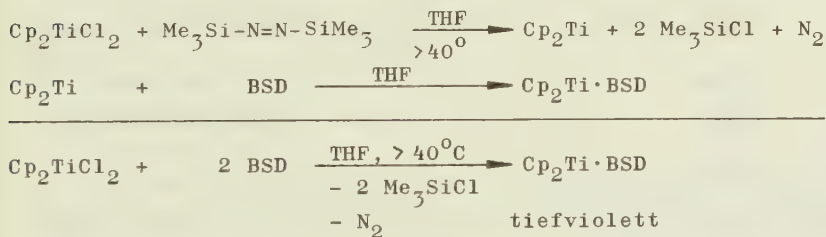


Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit Organyl- bzw. Silylazid zu Nitrenkomplexen unter Austritt von N_2 sind bekannt¹⁰¹⁾. Tatsächlich reagiert Me_3SiN_3 im ersten Reaktionsschritt in der gewünschten Weise mit Cp_2V , im zweiten jedoch addiert der gebildete Komplex nicht etwa ein weiteres Silylazen, sondern im Gegenteil Cp_2V , so daß sich gemäß der Summengleichung



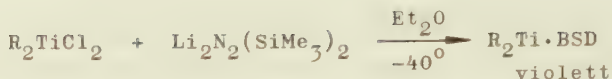
bei Raumtemperatur langsam (in 30 h) unter Entwicklung von Stickstoff (100 % d.Th.) ein roter, luftempfindlicher Komplex $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ bildet (Versuch 26). Dieser ist thermolabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur in Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Me_3SiN_3 sehr langsam (in mehreren Tagen) zu verschiedenen Produkten, unter anderem zu Cp_2V und $(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3$ (s.dazu Kap. 2.1.1.c). Neben $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ entstehen mithin untergeordnet bereits dessen Zersetzungsprodukte. (Bei entsprechender Reaktionsführung wird eine Ausbeute von 50 bis 60 % erzielt.)

Ähnlich wie Cp_2V reagiert offenbar auch Bis(π -cyclopentadienyl)-titan Cp_2Ti mit BSD zu einem tiefvioletten, thermostabilen Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}^{16)}$. Cp_2Ti , das als solches (monomer) nicht existiert, wurde dabei durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mittels BSD in situ erzeugt (Versuch 13):



(Für weitere Einzelheiten der Umsetzung vgl. Kapitel 2.2.1.a.)

Die Darstellung des analogen, ringsilylierten Komplexes $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ gelingt nicht durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ mit BSD (Versuch 19) nach dem eben aufgezeigten Schema, sondern nur mit dem Dilithiumsalz von BSD (Versuch 18):

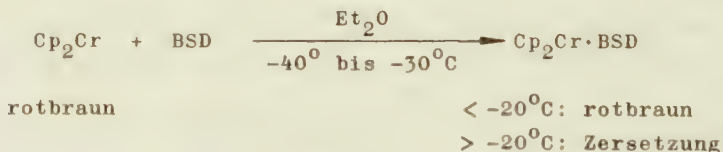


(R = Me₃SiC₅H₄). Analog setzt sich Cp₂TiCl₂ um (R = Cp; Vers.14).

Für weitere Einzelheiten der Umsetzung vgl. Kapitel 2.2.1.a.

Dimeres Bis(cyclopentadienyl)zirkonium (Cp₂Zr)₂ wird bei Raumtemperatur nicht von BSD angegriffen (Versuch 23). Die Darstellung des Komplexes Cp₂Zr·BSD in Analogie zur Darstellung von Cp₂Ti·BSD durch Umsetzung von Cp₂ZrCl₂ mit zwei Äquivalenten BSD (Versuch 24) über in situ gebildetes monomeres Cp₂Zr verläuft ebenfalls nicht wünschgemäß (s. dazu Kapitel 2.2.1.a.).

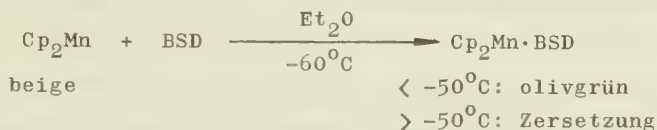
Ähnlich Cp₂V reagiert auch Bis(π-cyclopentadienyl)chrom Cp₂Cr mit einem Äquivalent BSD bei -30° bis -40°C vollständig zu einem in Lösung rotbraunen, in fester Form metallisch schwarzen Komplex¹⁰²⁾ (Versuch 50):



Der entstehende Komplex ist bis -20°C stabil, jedoch extrem luftempfindlich; oberhalb -20°C zersetzt er sich uneinheitlich in mehrere Produkte (Versuch 51; vgl. Kap. 2.1.1.c).

Cp₂Cr reagiert nicht mit Trimethylsilylazid bis 60°C (Versuch 27); ein Aufbau des Komplexes Cp₂Cr·BSD = Cp₂Cr(NSiMe₃)₂ aus zwei Silylazenliganden und Cp₂Cr ist nicht möglich.

Bis(η-cyclopentadienyl)mangan Cp_2Mn setzt sich mit BSD bei -60°C (Versuch 59) gemäß



zu einem sich bereits oberhalb -50°C zersetzenden, olivgrünen Komplex $\text{Cp}_2\text{Mn} \cdot \text{BSD}$ um. Zur Zersetzung vgl. Kap. 2.1.1.c.

b. Charakterisierung und Struktur der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$
(M = Ti, V, Cr, Mn)

Einige charakteristische Kenndaten der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1: Physikalische Daten der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ und $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$

$\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$	Farbe	Beständig- keit	Fp. ($^\circ\text{C}$)	Sublp. (HV)	Magnet.	Versuch
$\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}^{16)}$	dunkel- violett	bis über 130°	$128-29^\circ$	$60-80^\circ$	diamagn.	13
$(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$	dunkel- violett	über 100°	bisher nicht krist.	$90-100^\circ$	diamagn.	18
$\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}^{16,63)}$	dunkel- grün	$< -20^\circ$	**)	-	paramagn.	31a
	dunkel- rotbraun	über 100°)	$76-78^\circ$	$\sim 80^\circ$	paramagn.	31b
$(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{V} \cdot \text{BSD}$	dunkel- braun	über 100°	$38-40^\circ$	Sdp. Hv ca. 100°	paramagn.	33
$\text{Cp}_2\text{Cr} \cdot \text{BSD}^{33) 34)}$	schwarz	$< -20^\circ$	$\sim 20^\circ$ (Zers.)	-	paramagn.	50
$\text{Cp}_2\text{Mn} \cdot \text{BSD}^{33)}$	oliv- grün	$< -50^\circ$	(Zers.)	-	paramagn.	59
$(\text{Cp}_2\text{V})_2 \cdot \text{NSiMe}_3$	rot	$< 0^\circ$	$70-72^\circ$ (Zers.)	$\sim 60^\circ$	?	26

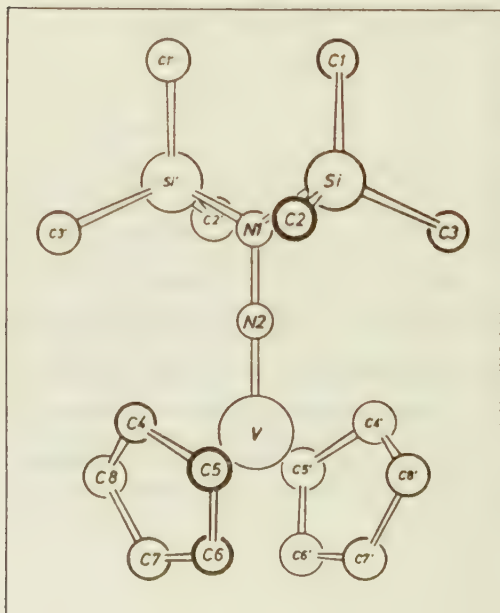
*) Zersetzt sich langsam im Röntgenstrahl⁷²⁾ **) Umwandlung -20°C ohne zu schmelz.
Die Massenspektren der thermostabilen Verbindungen werden in Kapitel 2.4. behandelt.
Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen werden weiter unten wiederge-
geben.

Eine Strukturanalyse liegt bisher nur von dem dunkelrotbraunen, thermostabilen Komplex $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ vor. Die von M.Veith durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^{63,72)} ergab, daß BSD in diesem Komplex monohapto-kordiniert ist, und zwar in isomerer Form als Bis(trimethylsilyl)isodiazen. Komplexe mit iso-Diazenliganden waren bis vor kurzem nicht bekannt. (Im Arbeitskreis Chatt wurde durch protolytische Behandlung des Distickstoffkomplexes $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ der röntgenstrukturanalytisch⁵⁷⁾ untersuchte Komplex $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{dppe})]^\oplus\text{BPh}_4^\ominus$ dargestellt⁹⁶⁾, bei dem die Positionen der N-gebundenen H-Atome allerdings nicht bestimmt werden konnten.) Nachfolgend wird die Struktur und das Bindungssystem des Komplexes beschrieben.

Strukturbeschreibung

Die Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)isodiazen-bis(cyclopentadienyl)vanadium wird in Abbildung 3 vorgestellt; Bindungs-

längen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



Abstände (Å)		Winkel (°)			
V-N(2)	1,666(6)	V-N(2)-N(1)	180,0		
V-C(4)	2,289(9)				
V-C(5)	2,335(9)				
V-C(6)	2,516(11)				
V-C(7)	2,536(11)				
V-C(8)	2,348(9)				
Si-N(1)	1,756(3)	N(1)-Si-C(1)	110,9(4)	C(1)-Si-C(2)	109,3(5)
Si-C(1)	1,849(9)	N(1)-Si-C(2)	108,4(4)	C(2)-Si-C(3)	109,3(5)
Si-C(2)	1,843(9)	N(1)-Si-C(3)	108,8(4)	C(3)-Si-C(1)	110,1(5)
Si-C(3)	1,832(10)				
N(1)-N(2)	1,369(9)	N(2)-N(1)-Si	111,6(2)	Si-N(1)-Si'	136,7(4)
C(4)-C(5)	1,38(1)	C(4)-C(5)-C(6)	105,9(9)		
C(4)-C(8)	1,37(1)	C(5)-C(6)-C(7)	109,0(1,0)		
C(5)-C(6)	1,41(2)	C(6)-C(7)-C(8)	108,6(1,0)		
C(6)-C(7)	1,34(2)	C(7)-C(8)-C(4)	106,6(9)		
C(7)-C(8)	1,40(2)	C(8)-C(4)-C(5)	109,5(9)		
C(4)-H(4)	1,0(1)	H(4)-C(4)-C(5)	127(5)	H(6)-C(6)-C(7)	136(7)
C(5)-H(5)	0,9(1)	H(4)-C(4)-C(8)	123(5)	H(7)-C(7)-C(6)	125(7)
C(6)-H(6)	0,9(1)	H(5)-C(5)-C(4)	127(7)	H(7)-C(7)-C(8)	126(7)
C(7)-H(7)	0,9(1)	H(5)-C(5)-C(6)	127(7)	H(8)-C(8)-C(7)	119(8)
C(8)-H(8)	0,9(1)	H(6)-C(6)-C(5)	115(7)	H(8)-C(8)-C(4)	134(8)

Tabelle 2: Bindungswinkel (°) und -abstände (Å) in Bis(trimethylsilyl)-isodiazon-bis(cyclopentadienyl)vanadium

Das Molekül besitzt im Kristall die Symmetrie C_2 ; die Abweichung von der C_{2v} -Symmetrie ist nur unbedeutend. Die Atome V, N(1) und N(2) sind auf der zweizähligen Achse angeordnet; der Bindungswinkel VN(1)N(2) beträgt 180° .

Das Vanadiumatom ist trigonal-planar von drei Liganden (Cp, Cp' und N(2)) umgeben. Auch das Stickstoffatom N(1) ist trigonal-planar von zwei Siliciumatomen und dem Stickstoffatom N(2) umgeben. Die beiden Cyclopentadienylliganden stehen in "staggered" - Konformation zu den beiden Trimethylsilylgruppen und sind $19,8^\circ$ gegenüber der V-N(2)-N(1)-Achse geneigt.

Eklipatische Konformation weisen die beiden Trimethylsilylgruppen zueinander auf. Dementsprechend ist der SiN(1)Si'-Bindungswinkel groß ($136,7^\circ$; vergleichsweise beträgt dieser Winkel in Bis(dioxan)kalium-bis(trimethylsilyl)amid⁵¹⁾ - einer Verbindung mit ebenfalls eklipatisch konformierten Me_3Si -Gruppen - $136,2^\circ$). Die Si-N-Bindungen sind kürzer als im BSD, erreichen aber noch nicht den Wert einer typischen Amin-N-Si-Bindung ($170 - 173 \text{ pm}$)⁷⁶⁾.

Außergewöhnlich kurz ist die V-N-Bindung ($166,6 \text{ pm}$). Es liegt eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vor, wie sie auch in Cl_3VNCI (V-N: $164,2 \text{ pm}$)²⁹⁾ anzutreffen ist. Die N-N-Bindung ($136,9 \text{ pm}$) ist nur wenig kürzer als eine N-N-Einfachbindung ($140 - 146 \text{ pm}$)¹⁰³⁾.

Die Cyclopentadienylliganden lassen eine Tendenz zur trihapto- gegenüber der üblichen pentahapto-Koordination erkennen. Die Vanadium-Kohlenstoff-Abstände für C(4), C(5) und C(8) sind um 20 pm kürzer als für C(6) und C(7). Die Cyclopentadienylringe sind also nicht streng planar, sondern setzen sich aus einem Dreieck C(4), C(5), C(8) und einem Viereck C(5), C(6), C(7), C(8) zusammen, deren Normalen einen Winkel von $6,2^\circ$ bilden. Das Abwinkeln des Fünfringsystems erfolgt dabei vom Metallatom weg (die Deformation der Cp-Ringe drückt sich auch in unterschiedlichen C-C-Bindungslängen aus). Die Verhältnisse lassen sich durch die folgende Skizze verdeutlichen, die die Seitenansicht eines Cyclopentadienylliganden wiedergibt:

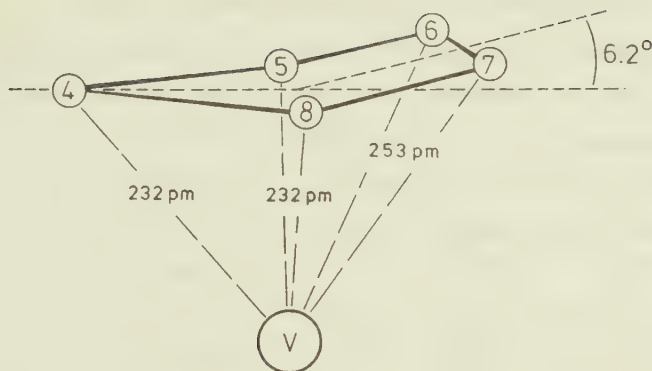


Abbildung 4: Seitenansicht eines Cyclopentadienylliganden von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$

Bindungsbeschreibung

Wesentlich bestimmt werden die strukturellen Eigenheiten dieser Verbindung wohl durch die elektronischen Gegebenheiten. Entsprechend der Resonanzformel



ist Isodiazen in der Lage als Vierelektronendonator sowie 2-Elektronenacceptor zu wirken. Vanadium erhält demnach durch Komplexbildung mit dem Isodiazen formal zusätzlich zu seinen 15 Elektronen noch 4 Elektronen vom Liganden. Vanadium hat dann 19 Elektronen, was mit dem Paramagnetismus der Verbindung in Einklang steht. Das über die Edelgasschale (18 Elektronen) hinausgehende Elektron wird offenbar weitgehend durch Rückbindungen auf die Liganden delokalisiert, womit sich einerseits die Deformation der

Cyclopentadienylliganden, andererseits auch die Geometrie des Isodiazenliganden erklären läßt. Die Bindungsverhältnisse von Vanadium-Isodiazen werden schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt:

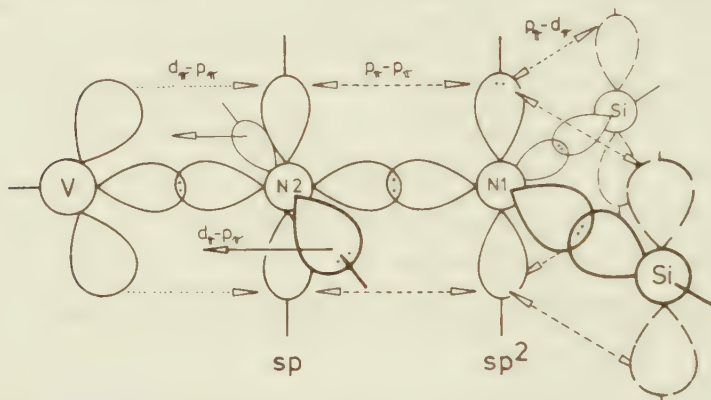


Abb. 5: AO-Bindungsschema des Bis(trimethylsilyl)isodiazenliganden

Ersichtlicherweise gestattet die strenge Planarität des Isodiazenliganden mit einem sp -hybridisierten $N(2)$ -, einem sp^2 -hybridisierten $N(1)$ -Stickstoffatom und leeren d -Orbitalen der Siliciumatome eine Konjugation des π -Systems über den ganzen Liganden (bis zu den Siliciumatomen). Ganz entsprechend sollte dann das Azo- π^* -Orbital Elektronen durch Rückbindung aufnehmen. Rückbindungseffekte dürften für die relativ lange $N-N$ -Bindung verantwortlich sein.

Die kurze $V-N$ -Bindung resultiert, wie in dem obigen MO-Schema angedeutet, wohl aus einer σ - und einer π -Bindung vom Stickstoff $N(2)$ zum Vanadium.

Ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse dürften in dem dunkelbraunen Komplex $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ angetroffen werden, von dem jedoch keine strukturanalytischen Daten vorliegen. Die im Unterschied zum $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ Komplex an den Cyclopentadienylliganden befindlichen Trimethylsilylgruppen könnten folgende intramolekulare, die Struktur verändernden Einflüsse auf das Komplexsystem ausüben:

- a) Induktiver Effekt, also Erhöhung der Elektronendichte in Richtung Zentralmetall.
- b) Beteiligung leerer d-Orbitale der Siliciumatome am π -System der Cp-Ringe und also auch Möglichkeit zur Aufnahme von Elektronen (Rückbindungsmöglichkeit).
- c) Sterischer Effekt: Die voluminösen Trimethylsilylgruppen könnten durch sterische Hinderung zu einer noch erheblichen Deformation der Cp-Ringe führen.

Interessant wäre ein Vergleich der Struktur des violetten Komplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ mit der des oben beschriebenen dunkelrotbraunen Komplexes $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$. Im wesentlichen dürfte $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ ähnlich wie dieser strukturiert sein, d.h. BSD sollte monohaptokoordiniert als iso-BSD vorliegen. Das Titan in $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ weist allerdings im Unterschied zur entsprechenden Vanadiumverbindung eine Edelgas-Elektronenkonfiguration auf; die Verbindung ist deshalb auch diamagnetisch. Aus diesem Grunde wären hier planare, nicht deformierte Cyclopentadienylgruppen zu erwarten, eventuell auch ein gegenüber $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ etwas verkürzter N-N-Bindungsabstand. Die Röntgenstruktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ ¹³¹⁾ wird zur Zeit von M.Veith bearbeitet; lange bereitete es Schwierigkeiten, den Kom-

plex zu kristallisieren.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ ist temperaturabhängig: die Cyclopentadienylprotonen zeigen in der Kälte (-78°C) ein einziges scharfes Signal im dafür typischen Bereich; mit zunehmender Temperatur verbreitert sich dieses Signal und verschiebt sich gleichzeitig nach tieferem Feld, während die Me_3Si -Protonen ein scharfes Singulett bei unveränderter Lage aufweisen. Eine Koaleszenz wird bis 100°C nicht beobachtet.

$t(^{\circ}\text{C})$	$\delta \text{ H}_{\text{Cp}}$	$\delta \text{ H}_{\text{SiMe}_3}$
+ 100	359	} 17,5
+ 60	351	
+ 36	344	
- 10	337	
- 78	335	

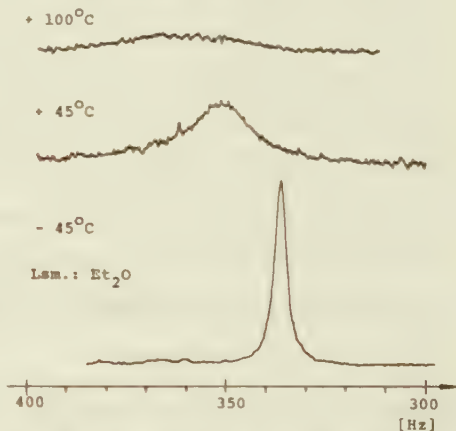


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Cp-Protonen von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ im ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS; Tieffeld)

Dieser Befund spricht dafür, daß die Cp-Liganden in der Kälte tatsächlich planar und nicht etwa deformiert vorliegen.

Violettes $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ sollte ebenfalls monohapto-kordiniertes iso-BSD enthalten und also ähnlich wie $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ strukturiert sein. Die an den Cp-Ringen befindlichen Trimethylsilylgruppen können den bereits bei der analogen Vanadiumverbindung geschilderten Einfluß auf das Molekül ausüben. Bisher ist es nicht gelungen, den Komplex in kristalliner Form zu erhalten.

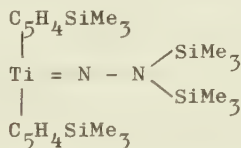
Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung treten im Cp-Protonenbereich zwei breite, nicht aufgelöste Signale entsprechend einem AA'BB'-

System auf. Die in α -Stellung zum silylgruppensubstituierten Kohlenstoffatom befindlichen Protonen erscheinen bei etwas höherem Feld als die in β -Stellung befindlichen Protonen. Die Trimethylsilylprotonen des Isodiazenliganden weisen ein Singulett auf, das, verglichen mit dem analogen Signal des nicht-im-Ring-silylierten Komplexes, um etwa 6 Hz nach tieferem Feld verschoben ist.

Die Trimethylsilylprotonen der Cp-Ringe zeigen ein Singulett bei verhältnismäßig hohem Feld. Das Signal liegt um 20 Hz höher als in $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$, was allerdings recht gut im Einklang ist mit den so unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden Isodiazen bzw. Chlorid.

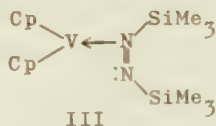
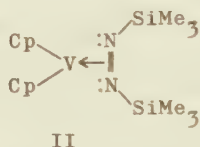
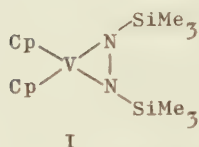
Tabelle 3: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$
(δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether)

$\delta \text{ H}_{\text{SiMe}_3}$		$\delta \text{ H}_{\text{SiMe}_3}$	
H_β	H_α	N-SiMe_3	C-SiMe_3
372	340	23.0	-4
(breit)	(breit)	(s)	(s)



Schließlich könnte auch $\text{Cp}_2\text{Cr}\cdot\text{BSD}$ eine Struktur mit monohapto-koordiniertem Iso-BSD besitzen. Bei dieser Koordination läge formal ein besonders interessantes 20-Elektronensystem¹⁰⁴⁾ vor. Für diese Struktur sprechen die Thermolabilität, die extreme Empfindlichkeit und vor allem der Paramagnetismus des Komplexes. Wäre nicht-isomerisiertes BSD in $\text{Cp}_2\text{Cr}\cdot\text{BSD}$ dihapto- oder monohapto-koordiniert (als Zweielektronendonor), so sollte sich ein 18-Elektronensystem mit resultierendem Diamagnetismus ergeben.

Die Röntgenstruktur wird zur Zeit von U. Schubert¹⁰²⁾ bearbeitet. In dem dunkelgrünen, thermolabilen Komplex $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ könnte BSD - ähnlich wie im entsprechenden Azobenzolkomplex $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{N}_2\text{Ph}_2$ ¹⁷⁾ - in dihapto-Koordination vorliegen, und zwar entweder über die beiden Stickstoffatome am Metall σ -gebunden (I), oder über das Azosystem π -gebunden (II),



wobei im Fall I sp^3 -, im Fall II sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome vorliegt. In beiden Fällen, oder einer "Mischung" beider Fälle (vgl. Kapitel 2.) würde BSD als Zweielektronendonator wirken, so daß formal ein 17-Elektronensystem entsteht, was mit dem Paramagnetismus der Verbindung in Einklang steht. Als dritte Möglichkeit muß die Struktur III in Betracht gezogen werden, in der BSD π -gebunden vorliegt.

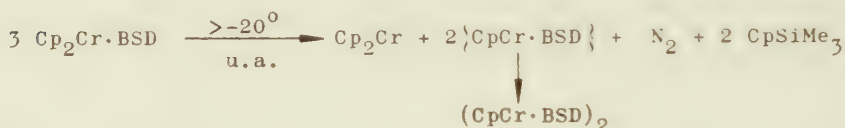
Rotes, thermolabiles $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ liegt in fester Form wohl als zweikerniger Komplex mit einem brückenständigen Trimethylsilylnitren (μ -trimethylsilylimido) vor, während es in der Gasphase offenbar zu Cp_2V und $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{NSiMe}_3$ dissoziiert. Darauf deutete bereits der für zweikernige Komplexe sehr niedrige Sublimationspunkt hin, dann aber vor allem auch das Massenspektrum, das bei niedriger Ionisierungsenergie sowohl ein Molekülion für Cp_2V wie für $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{NSiMe}_3$ zeigt.



Als Brückenligand ist der Trimethylsilylazenligand wie der Isodiazenligand ein 4-Elektronendonor (vgl. dazu Kap. 2.2.2.b.). Dementsprechend erreicht in $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ jedes Vanadiumatom die Edelgaselektronenkonfiguration, sofern man eine Metall-Metall-Bindungsbeziehung zugrunde legt.

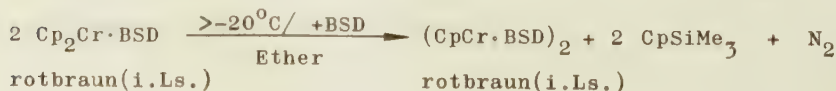
c. Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{M}\cdot\text{BSD}$ und $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ in Ab- bzw. Anwesenheit von BSD bzw. Me_3SiN_3
(M = Ti, V, Cr, Mn)

$\text{Cp}_2\text{Cr}\cdot\text{BSD}$ zersetzt sich in Abwesenheit von überschüssigem BSD (Versuch 51) ab -20°C langsam, bei RT rasch unter Stickstoffentwicklung (53 %) zu Cp_2Cr , $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$, CpSiMe_3 und weiteren, noch nicht eindeutig identifizierten Produkten. Eine denkbare Summengleichung könnte somit die folgende sein:

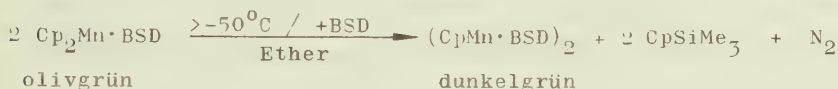


Daß der Reaktionsablauf tatsächlich viel komplexer ist, folgt aus den massenspektrometrisch nachweisbaren Thermolyseprodukten, die neben N_2 , CpSiMe_3 , Cp_2Cr und $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$ entstehen; es handelt sich dabei vor allem um Chromocene mit Cp-Ringen, die eine oder mehrere Me_3Si -Gruppen enthalten (siehe dazu Tabelle 4).

In Anwesenheit von überschüssigem BSD verläuft die Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{Cr}\cdot\text{BSD}$ (Versuch 52; s. dazu Kapitel 2.2.1.b.) im Prinzip wie eben geschildert, doch entsteht hier freilich kein Cp_2Cr , da dieses sofort nach seiner Bildung mit BSD abreagiert. Hauptprodukt ist diesmal (in fester Form) schwarzviolett, thermostabiles $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$ (Charakterisierung und Struktur vgl. Kapitel 2.2.2.b.), das in 31 %iger Ausbeute wohl nach folgender Summengleichung gebildet wird:



Die Thermolyse von Cp₂Mn·BSD (Versuch 59) wurde nur in Anwesenheit von überschüssigem BSD untersucht und gleicht im wesentlichen der Thermolyse des Chromkomplexes. So erhält man entsprechend der Summengleichung



in 37 %iger Ausbeute dunkelgrünes, thermostabiles (CpMn·BSD)₂ (zur Charakterisierung und Struktur vgl. Kapitel 2.2.2.a.).

Weitere Zersetzungsprodukte werden in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4: Wesentliche Thermolyseprodukte von Cp₂Cr·BSD und Cp₂Mn·BSD

	Cp ₂ Cr·BSD	Cp ₂ Mn·BSD
Zersetzungstemp.:	> -20°C	> -50°C
Versuch:	51	59
Zersetzungsprodukte (Summenformeln) entsprechend ¹ H-NMR bzw. Massenspektrum:	N₂, C₅H₆, CpSiMe₃, (Me₃Si)₂C₅H₄, Cp₂Cr, (Me₃Si)₂NH, (C₅H₄SiMe₃)CrCp, (C₅H₄SiMe₃)₂Cr, (C₅H₄SiMe₃)Cr- (C₅H₃(SiMe₃)₂), (CpCr·BSD)₂, C₅H₆CrBSD₂, Me₃SiCrBSD₂CrCp	N₂, C₅H₆, CpSiMe₃, C₅H₄(SiMe₃)₂, (Me₃Si)₂NH, (Me₃Si)₂N₂H₂, (Me₃Si)₃N₂H, Cp₂Mn, CpMn(C₅H₄SiMe₃), (C₅H₄SiMe₃)₂Mn, BSD₂MnSiMe₃, BSD₂Mn(SiMe₃)₃, (CpMn·BSD)₂

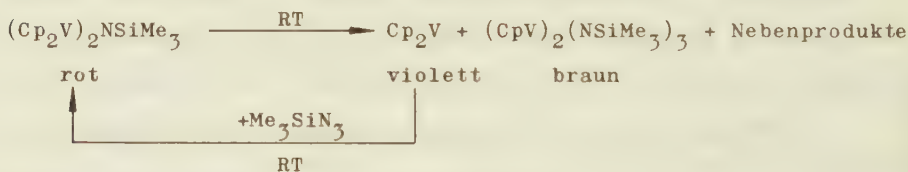
Wie bereits berichtet, wandelt sich das thermolabile, dunkelgrüne Cp₂V·BSD in An- bzw. Abwesenheit von überschüssigem BSD vollständig, also ohne Nebenreaktionen, in dunkelbraunes, ther-

mostabiles $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ um (Versuche 31 a-c):



Die Thermolysereaktionen der thermostabilen Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$, $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$, $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ und $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ wurden nicht untersucht.

Rotes $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ zersetzt sich in mehreren Tagen bei Raumtemperatur zu Cp_2V , $(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3$ und weiteren nicht sublimierbaren, unbekannten Produkten (Versuch 29). In Anwesenheit von überschüssigem Me_3SiN_3 verläuft die Thermolyse prinzipiell ebenso, nur setzt sich freiwerdendes Cp_2V mit Me_3SiN_3 zusätzlich zu $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ um, das dann wieder thermolytisch zerfällt:



Braunes $(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3$ entsteht in etwa 10 %iger Ausbeute (zur Charakterisierung s. Kapitel 2.2.2.e.).

d. Reaktion von $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ und $[(\text{Cp}_2\text{V})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ mit Brönsted - und Lewissäuren ($\text{M} = \text{Ti, V}$)

Komplexe des Azogrundkörpers N_2H_2 konnten bisher nur auf dem Umweg über die Oxidation von N_2H_4 -Komplexen^{91,93)} bzw. die Reduktion von N_2 -Komplexen⁹⁶⁾ synthetisiert werden, nicht aber auf dem direkten Weg durch Umsetzung des sehr labilen Diazens mit Metallkomplexen.

Auch ein eigener Versuch, einen Diazenkomplex von Cp_2V auf direktem Wege durch Vereinigung von Diazen und Vanadocen gemäß



darzustellen, führte nicht zum Erfolg (Versuche 48 u. 49). Nach Cokondensation von trans- bzw. iso-Diazen zu Vanadocen in einem gekühlten Glasrohr beobachtet man massenspektroskopisch die Bildung von Stickstoff und Cyclopentadien, nicht aber die Bildung des gewünschten Komplexes $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{N}_2\text{H}_2$. Offensichtlich findet eine Redoxreaktion statt, wie sie auch bei der Reaktion freien Diazens mit anderen "Säuren" beobachtet wird³¹⁾:



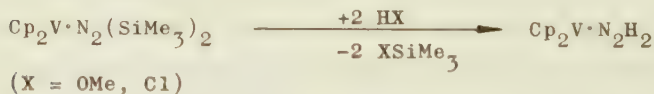
Um zu Diazenkomplexen zu gelangen, wurden in der Folgezeit Umsetzungen der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ mit Protonensäuren in der Absicht durchgeführt, auf einfache Weise Trimethylsilylgruppen durch Wasserstoffatome zu substituieren. (Beispielsweise gelingt es, $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Protolyse in $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{NH}_2$ überzuführen¹⁰⁸⁾.) Eingesetzt wurden vor allem die thermostabilen Komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ und $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$. Die Reaktionen verliefen jedoch in anderer als der erwarteten Richtung: Es resultierte eine Substitution der Cyclopentadienylliganden.

Die durchgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Edukte	$\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$	$\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ (grün)	$\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ (braun)
Methanol	16	37	36 a-b
ether. HCl	60		41 a-b
Me_3SiCl			40
Me_3GeCl			39
Me_3SnCl			38

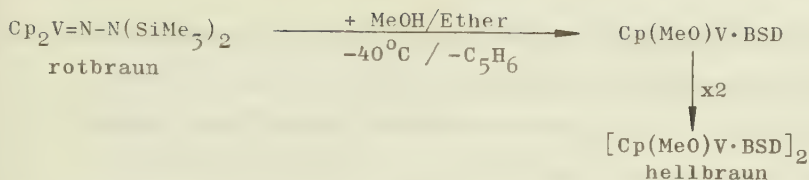
Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wird auch über die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ und BSD mit AgBF_4 (Versuche 46, 12) berichtet.

Da sich N-Si-Bindungen im allgemeinen ¹⁸⁾ leicht protolytisch spalten lassen, besonders auch im BSD (vgl. dazu Kapitel 1.3.), sollte die Darstellung des Diazen- bzw. Isodiazenkomplexes $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{N}_2\text{H}_2$ durch Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)diazen- bzw. iso-Diazen-Vanadiumkomplexes $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ mit etherischer Salzsäure oder auch mit Methanol gelingen. Der angestrebte Reaktionsverlauf läßt sich in folgender Summengleichung ausdrücken:



Tatsächlich verläuft die Reaktion ganz anders: Setzt man rot-braunes $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ bei -40°C mit überschüssigem Methanol um (Versuch 36 b), so bilden sich Stickstoff (20 %), Cyclopentadien (97 %), Trimethylsilyl-methylether (27 %) und ein braunes nicht identifiziertes Öl.

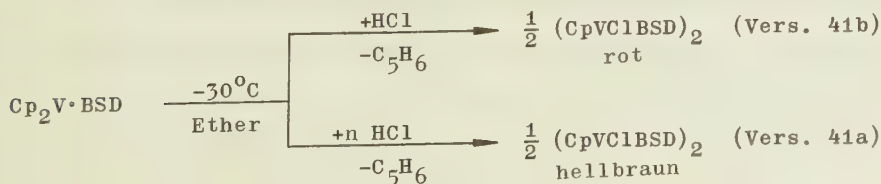
Setzt man demgegenüber $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ und MeOH im Molverhältnis 1/1 ein (Versuch 36 a), so bildet sich neben Cyclopentadien (79 %) ein zweikerniger, hellbrauner Komplex $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$ (in 74 %iger Ausbeute):



Offenbar erfolgt also der Angriff des MeOH-Wasserstoffs nicht am Isodiazen-, sondern am elektronenreichen (abgewinkelten) Cyclopentadienylliganden. Nachfolgende Verdrängung von Cyclopentadien durch den MeO-Rest führt dann zum Komplex $\text{Cp}(\text{MeO})\text{V} \cdot \text{BSD}$, der sich wohl aufgrund des Elektronendefizits von Vanadium dimerisiert.

Die Reaktion des isomeren grünen $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ mit überschüssigem Methanol (Versuch 37) setzt bereits bei -78°C ein und führt in komplexer Reaktionsweise zu folgenden Produkten: Stickstoff (36 %), Cyclopentadien (28 %), Trimethylsilyl-methylether (61 %), Cp_2V und einem braunen Öl. Im Unterschied zum rotbraunen Komplex wird C_5H_6 nur untergeordnet gebildet, MeOSiMe_3 dagegen bevorzugt. Auffallend ist auch die "Rückbildung" von Cp_2V .

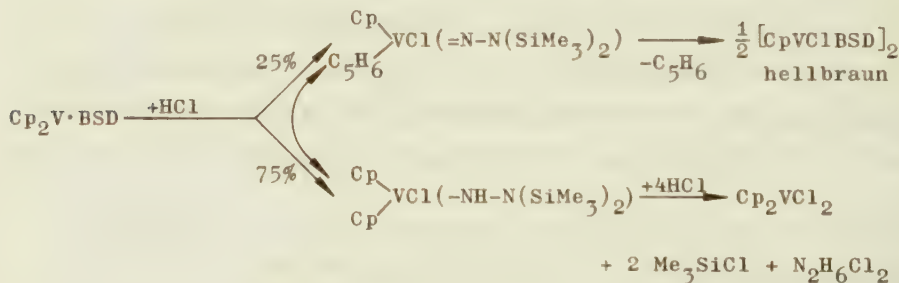
Analog Methanol setzt sich etherische Salzsäure mit dunkelrot-braunem $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ um. Es bilden sich Cyclopentadien und ein zweikerniger Komplex $(\text{CpVClBSD})_2$, und zwar in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in zwei Formen: Bei der Umsetzung mit einer äquimolaren Salzsäuremenge entsteht ein rotes, mit überschüssiger Salzsäure dagegen ein hellbraunes Isomeres:



Im einzelnen ist das Reaktionsgeschehen jedoch komplexer als es diese Summengleichung wiedergibt: Bei der Umsetzung mit überschüssiger, etherischer HCl (Versuch 41a) bei -30°C entstehen neben hellbraunem $(\text{CpVClBSD})_2$ (21 % Ausbeute) und Cyclopentadien auch grünes Cp_2VCl_2 , Me_3SiCl und Hydrazinhydrochlorid gemäß der Summengleichung:

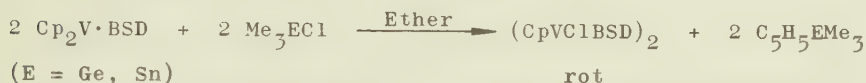


Offenbar konkurriert also im Falle überschüssiger HCl der Austritt von Cyclopentadien sowie von Hydrazin miteinander, etwa nach dem folgenden Reaktionsschema:



Bei der Umsetzung mit einer äquimolaren Menge etherischer Salzsäure (Versuch 41 b) entsteht bei -30°C ein homogenes, braunes Reaktionsgemisch, dessen Farbe bei Auftauen auf Raumtemperatur nach Giftgrün umschlägt, und das sich schließlich unter N_2 -Entwicklung (11 %) langsam unter Bildung von blauem Cp_2VCl , rotem $(\text{CpVClBSD})_2$, Trimethylchlorsilan (11 %), Cyclopentadien und Bis(trimethylsilyl)amin (6 %) zersetzt.

Das rote Isomere $(\text{CpVClBSD})_2$ entsteht auch annähernd quantitativ durch Umsetzung (Versuche 38 und 39) von Me_3SnCl (-20°C) und Me_3GeCl ($+20^\circ\text{C}$) mit dunkelrotbraunem $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ entsprechend:



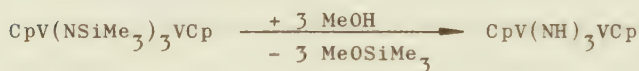
Trimethylchlorsilan reagiert demgegenüber nicht mit $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ (Versuch 40). Zur Charakterisierung der Komplexe $(\text{CpVXBSD})_2$ (X = Cl, OMe) vgl. folgenden Abschnitt.

In der Absicht, das $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}^\oplus$ -Kation darzustellen, wurde rotbraunes $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt (Versuch 46); aufgrund der am Vanadium entstehenden Edelgas-Elektronenkonfiguration sollte ein solches Kation stabil sein, sofern ein genügend großes, inertes Anion zur Verfügung steht:

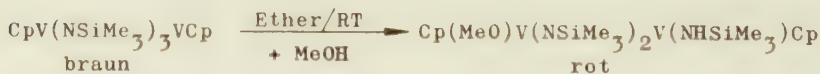


Die Reaktion setzt auch bei -78° sofort unter Silberabscheidung ein, doch es bilden sich außerdem auch Stickstoff (48%) und Trimethylfluorsilan (ca. 70%), was darauf schließen läßt, daß das $\text{BF}_4^\ominus$ -Anion fluorierend wirkt und mit dem primär gebildeten kationischen Komplex abreagiert. Wie sich ergab, reagiert BSD selbst in ähnlicher Weise mit AgBF_4 (Versuch 12): Es resultieren 60 % Stickstoff, 96 % Trimethylfluorsilan, elementares Silber und ein schwarzbrauner, öliges Rückstand (nicht näher untersucht).

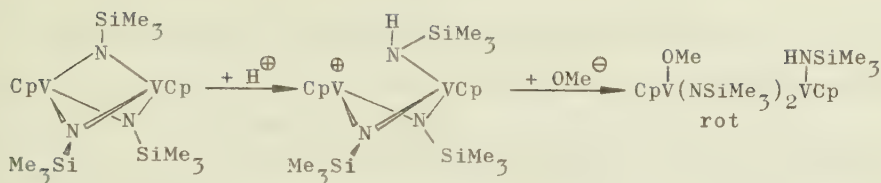
$[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$, das wohl ähnlich $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ brückenständige Trimethylsilylnitren-Liganden enthält (s. dazu Kapitel 2.2.2.), und in dem die Vanadiumatome erst bei Bestehen einer Metall-Metall-Doppelbindungsbeziehung die Edelgaselektronenkonfiguration erreichen (Nitren als 4-Elektronendonor!), wurde ebenfalls methanolysiert. Es war zu erwarten, daß in diesem Falle keine Substitution der zur Stabilisierung des Komplexes benötigten Cp-Liganden durch MeO-Gruppen stattfindet, sondern tatsächlich die Trimethylsilylgruppen protolytisch abgelöst und durch Wasserstoffatome ersetzt werden würden (im Idealfall bei allen drei Nitrenliganden):



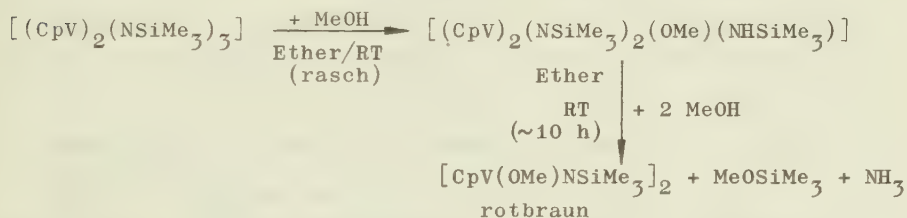
Der braune Komplex $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ geht der angestrebten Reaktionsweise aus dem Wege: Die Umsetzung mit einer äquimolaren Menge Methanol bei Raumtemperatur (Versuch 30 a) führt rasch und quantitativ gemäß



zu einem roten Komplex der Zusammensetzung $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2(\text{OMe})(\text{NHSiMe}_3)]$, der in Kapitel 2.2.3. näher beschrieben wird. Der Reaktionsverlauf unter Addition von Methanol an $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ könnte schematisch folgendermaßen gedeutet werden:



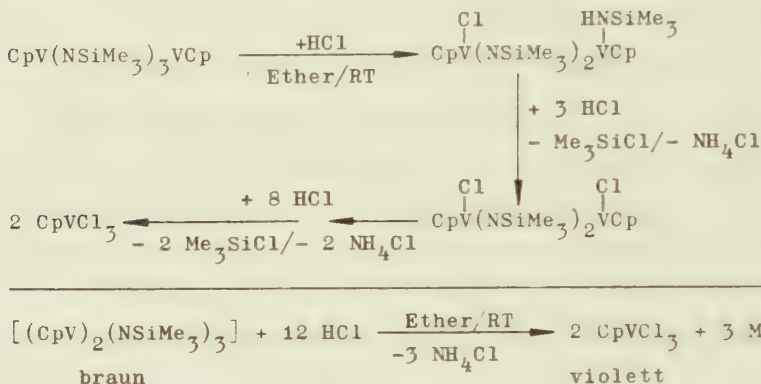
Die Umsetzung mit überschüssigem Methanol (Versuch 30 b) führt über die soeben beschriebene, in rascher Reaktion gebildete Additionsverbindung schließlich über Nacht zu einem rotbraunen Komplex $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$:



Primär gebildetes $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)(\text{HNSiMe}_3)(\text{OMe})]$ reagiert also mit weiterem Methanol unter Substitution der (HNSiMe_3) - durch eine MeO -Gruppe. Austretendes H_2NSiMe_3 ist bekanntlich⁷⁾ außerordentlich hydrolyseempfindlich und wird infolgedessen durch überschüssiges Methanol rasch zu den flüchtigen Endprodukten MeOSiMe_3 und NH_3 zersetzt, die im Kondensat nachweisbar sind. Zur Charakterisierung von $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$ s. Kapitel 2.2.2.

Mit überschüssiger Salzsäure setzt sich $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ (Versuch 30 c) in rascher, exothermer Reaktion - anfangs unter Verfärbung nach Rot (HCl -Additionsprodukt ?), später nach Violett - letztlich quantitativ zu CpVCl_3 sowie NH_4Cl um. Der Reaktionsverlauf unter sukzessiver Abspaltung von H_2NSiMe_3 läßt sich - analog zur Methanolyse - durch jeweilige Addition von HCl an den Komplex,

gefolgt von $(\text{HNSiMe}_3)^{\ominus}$ -Substitution durch $\text{MeO}^{\ominus}$ erklären, wie in der folgenden Gleichung dargestellt:



Die Protolyse mit einer äquimolaren bzw. vierfach molaren Menge HCl wurde nicht überprüft, doch ist zu vermuten, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion bei den Komplexen $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{HNSiMe}_3)]$ bzw. $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ stehen bleibt. Wie in Kapitel 2.2.1.a. berichtet wird, entsteht der Komplex $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ auch auf einem gänzlich anderen Wege, nämlich bei der Umsetzung von CpVCl_3 mit BSD (Versuch 45). Zur Charakterisierung von $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ s. Kapitel 2.2.2.

Bemerkenswert ist, daß sowohl bei der Methanolyse, wie bei der Protolyse mit HCl die Azen-Liganden des Komplexes $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ in Ammoniak umgewandelt werden. Während die Protolyse mit der schwachen Säure Methanol nur zum Abbau eines Azen-Liganden führt, vermag die starke Säure HCl sehr rasch alle drei Azen-Liganden in Ammoniak überzuführen.

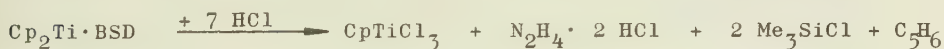
In violettem $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$ liegt ein System mit ausgeglichener Elektronenbilanz vor, d.h. verglichen mit der analogen Vanadiumverbindung sollte die Substitution der Cyclopentadienylliganden durch Metho-

xo- bzw. Chloroliganden zumindest zurückgedrängt, gleichzeitig aber der protolytische Angriff auf den BSD-Liganden erleichtert sein. Diese Erwartungen wurden zwar zum Teil bestätigt, doch führte auch die Protolyse von $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ nicht zum Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{N}_2\text{H}_2$: Violettcs $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ reagiert nämlich mit zwei Äquivalenten Methanol (Versuch 16) in unübersichtlicher Weise ohne Stickstoffentwicklung zu MeOSiMe_3 (57 %), C_5H_6 (43 %) und einem braunen, öligen Rückstand, der sich laut ^1H -NMR-Spektrum aus mehreren, bisher nicht identifizierten Produkten zusammensetzt.

Mit überschüssiger etherischer Salzsäure reagiert $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ (Versuch 60) vor allem (zu ca. 90 %) unter Bildung von Cp_2TiCl_2 , Hydrazinhydrochlorid und Me_3SiCl gemäß:

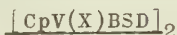


Daneben wird auch (zu ca. 10 %) CpTiCl_3 gebildet:



Dimeres $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$, wie es bei der entsprechenden Umsetzung mit dem Vanadiumkomplex entsteht, wird nicht aufgefunden; es ist möglicherweise unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil.

e. Charakterisierung und Reaktivität der Komplexe



Einige Kenndaten der isomeren Komplexe $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$ und des Komplexes $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

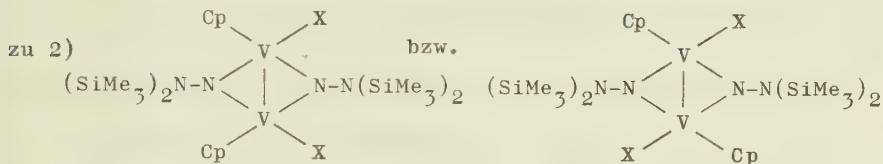
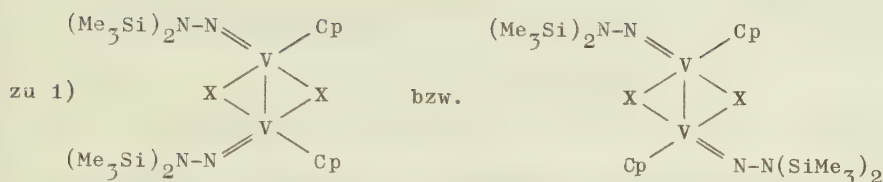
Tabelle 5: Einige Kenndaten der Komplexe $[\text{CpV}(\text{X})\text{BSD}]_2$
(X = OMe, Cl)

	$[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$	"rotes" $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$	"hellbraunes" $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$
Darstellung nach Versuch:	36 a	41 b, 38, 39	41 a
Farbe, Kristall- form	braune Spieße	rote Spieße	hellbraune, kleine Nadeln
Stabilität	luft- und hydrolyseempfindlich		
Fp.	213 - 214°C	214 - 216°C	ab 90°C lang- same, ab 198°C rasche Zers.
Sublp.	110°C/HV	130°C/HV	-- zersetzt sich
Magnetismus	diamagn.	diamagn.	diamagn.
^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz, Tieff.)	C_5H_5 SiMe_3 nicht 22 (s)	C_5H_5 SiMe_3 nicht 14.5 (s)	C_5H_5 SiMe_3 356s 10.0(s)
Flächenverh. (LM)	sichtb. (C_6H_6)	sichtb. (THF)	5/18 (d_8 -Tol.)
Massenspektrum (M^+ =Molekulation)	$\text{M}^+ = 642$	$\text{M}^+ = 650$	$\text{M}^+ = 650$
	Zerfall s. Kap. 2.4.		

Röntgenstrukturanalysen dieser Komplexe liegen nicht vor.

Die zweikernigen Komplexe mit der Summenformel $(\text{CpVXBSD})_2$ (X = Cl(roter Kompl.), Cl(brauner Kompl.), OMe) könnten u.a. folgende Strukturen aufweisen:

- 1) Brückenständige Gruppen X und endständige iso-BSD-Liganden;
Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie der terminalen Liganden (Iso-BSD und Cp).
- 2) Brückenständige iso-BSD-Liganden (vgl. dazu Kapitel 2.2.1.b.) und endständige Liganden X sowie Cp; Möglichkeit der cis-trans-Isomerie der terminalen Liganden.



(X = OMe, Cl)

Im Massenspektrum ist charakteristisch, daß alle drei Verbindungen ein intensives Molekülion für $(\text{CpVXBSD})_2^+$ ergeben und ein (fast) ebenso intensives Ion für das Monomere $(\text{CpVXBSD})^+$ (70 eV; vgl. dazu eingehender Kapitel 2.4). Der weitere Zerfall des Monomeren ist bei allen drei Komplexen im wesentlichen identisch. Entscheidende Fragmentierungsunterschiede sind: Die Komplexe mit X = Cl(rot) und OMe bilden ein Ion $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}^+$, nicht aber der Komplex mit X = Cl(braun). Letzterer weist ein Fragment $\text{CpVX}_2\text{BSD}^+$ auf, das erstere nicht bilden.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Protonen der Trimethylsilylgruppen aller drei Komplexe als Singulett auf. Es liegt also jeweils nur eine isomere Form vor. Es fällt auf, daß für die Komplexe mit X = OMe und Cl(rot) keine C_5H_5 - ^1H -NMR-Signale aufgefunden werden, während der hellbraune Komplex $(\text{CpVClBSD})_2$ ein scharfes Cp-Signal aufweist.

Aufgrund der Ähnlichkeit ^1H -NMR- und massenspektrometrischer Eigenschaften sowie der thermischen Stabilität sollten die Komplexe mit $\text{X} = \text{OMe}$ und $\text{Cl}(\text{rot})$ die gleiche Struktur besitzen (z.B. mit brückenständigen iso-BSD-Liganden). Wie bereits geschildert, unterscheiden sich davon die Eigenschaften des hellbraunen Komplexes ($\text{X} = \text{Cl}(\text{braun})$) in einigen Punkten wesentlich (zur unterschiedlichen Reaktivität s.unten); deshalb sollte man für diesen Komplex eine andere Strukturform erwarten (z.B. mit terminalen BSD-Liganden).

Die Reaktivität der beiden isomeren Verbindungen $(\text{CpVClBSD})_2$ gegenüber dem Reduktionsmittel BSD ist unterschiedlich. Während sich das rote Isomere nicht mit BSD umsetzt (Versuch 42), reagiert der hellbraune Komplex bei Raumtemperatur mit überschüssigem BSD (Versuch 44) gemäß



zu einem Komplex mit zwei BSD-Liganden. (Zur Charakterisierung von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ und zur Darstellung auf einem anderen Reaktionsweg s. Kapitel 2.2.1.a. und 2.2.3.f.)

Die Darstellung eines denkbaren Komplexes der Summenformel $(\text{CpVBSD})_2$ (vgl. $(\text{CpCrBSD})_2$, $(\text{CpMnBSD})_2$ Kapitel 2.1.1.c., 2.2.1.a.) durch Reduktion von $(\text{CpVClBSD})_2$ mit BSD (Versuch 42 und 44; s. oben) oder mit Lithiumamalgam (Versuch 43) entsprechend



gelingt nicht. Die Reaktion des roten Isomeren $(\text{CpVClBSD})_2$ mit Li/Hg bei Raumtemperatur führt zu bisher nicht geklärten Produkten.

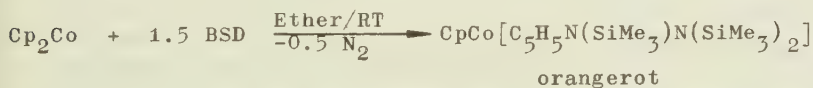
2.1.2. Zur Umsetzung von BSD mit Cp_2Co und Cp_2Ni

a) Bildung von $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ und $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$

Neuere Arbeiten über die elektronenreichen Metallocene Cp_2Co und Cp_2Ni zeigen, daß diese zu außerordentlich interessanten und vielfältigen Reaktionen fähig sind. Im Bestreben eine 18-Elektronenvalenzschale zu erreichen, reagieren sie leicht mit Elektrophilen und Nucleophilen¹⁰⁶⁾. Erwähnt sei hier auch der Übergang in "Mehrfachdecker"-Komplexe¹⁰⁶⁾.

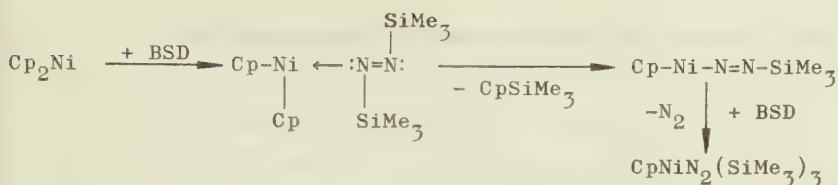
Azoverbindungen setzen sich auf verschiedene Weise mit diesen Metallocenen um: So bildet beispielsweise Azobenzol mit Nickelocen den ortho-metallierten Komplex $\text{CpNi}(\text{H}_4\text{C}_6\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)^{92)}$, während sich Azodicarbonsäureester an einen der Cyclopentadienylringe von Nickelocen cycloaddiert¹⁰⁷⁾.

BSD setzt sich mit Cobaltocen bei Raumtemperatur unter Bildung (Ausbeute 43 %) eines orangeroten, luftstabilen Komplexes $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ um (Versuch 64):



Da die Reaktion bei Raumtemperatur nur sehr langsam abläuft (ca. 30 h), ist es notwendig, einen großen Überschuß BSD einzusetzen; ein Großteil BSD geht durch Thermolyse verloren.

Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn man $(\text{Cp}_2\text{Co})^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ mit Tris(trimethylsilyl)lithiumhydrazid umsetzt (Versuch 65):



b. Charakterisierung der Komplexe $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ und $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$

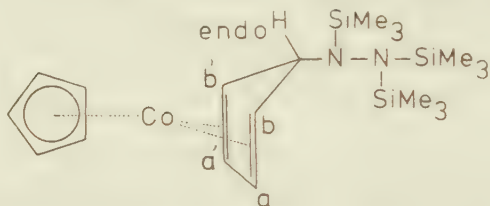
Charakteristische Kenndaten der Komplexe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 6: Einige Kenndaten der Komplexe $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ und $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$

	$\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$	$\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$
Versuche	64, 65	66
Farbe, Kristallform	orangerote Blättchen	rote Kristalle
Beständigkeit	begrenzt luftstabil	extrem luftempfindlich
Fp.	90°C Zers.	130-131°C Zers.
Sublp.	70°C/HV	60°C/HV
Magnetismus	diamagnetisch	diamagnetisch
^1H -NMR-Spektrum	s.u.	s.u.
IR-Spektrum	s.u.	n.b.
Massenspektrum ($\text{M}^+ = \text{Molek\"ulion}$)	s.u. $\text{M}^+ = 436$	s.u. $\text{M}^+ = 370$

$\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ liegt wohl als $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-hydrazidocyclopentadien})$ -Komplex vor. Das Zentralmetall Kobalt erreicht mithin die Edelgaselektronenkonfiguration des Kryptons, was mit dem resultierenden Diamagnetismus übereinstimmt. Der

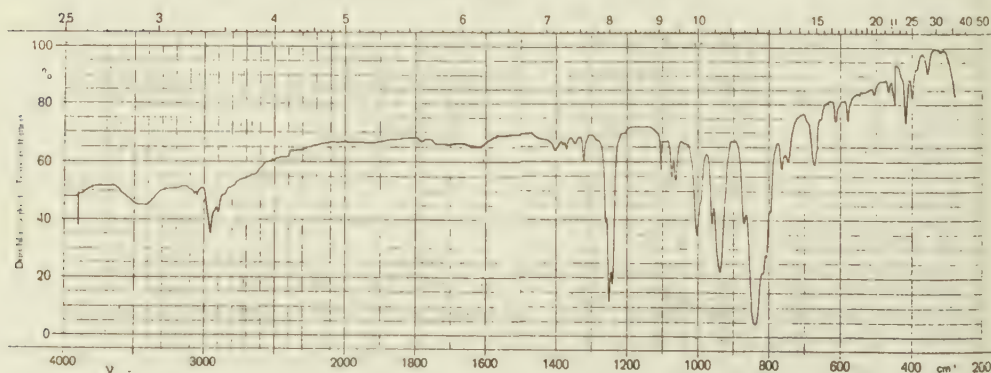
Komplex sollte also folgendermaßen strukturiert sein:



Für diese Struktur sprechen das ^1H -NMR- und das IR-Spektrum. Das IR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 7 wiedergegeben; ^1H -NMR-Daten werden in Tabelle 7 vorgestellt.

Das Fehlen der langwelligen C-H_{exo} -Valenzschwingung¹¹¹⁾ im Bereich $2740\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$ deutet dabei auf eine exo-ständige Hydrazidogruppe und ein endo-ständiges Wasserstoffatom.

Abbildung 7: IR-Spektrum von $\text{CpCo}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ (KBr-Pressling)



Das ^1H -NMR-Spektrum stützt diese Vorstellungen: Die exo-ständige Tris(trimethylsilyl)hydrazidogruppe weist zwei Signale im Flächenverhältnis 2/1 für die Silylgruppen im dafür typischen Bereich auf. Das endo-ständige Proton tritt bei noch tieferem Feld auf, als es ohnehin zu erwarten¹¹²⁾ gewesen wäre; dies ist

wohl auf die Nachbarschaft eines elektronegativen Stickstoffatoms zurückzuführen. Die Lagen der olefinischen Protonen an den Kohlenstoffatomen C_{a,a'} und C_{b,b'} sind in Einklang mit Literaturwerten¹¹²⁾. Schließlich beobachtet man noch ein Singulett, das den π -Cyclopentadienylprotonen zugeordnet werden kann.

Tabelle 7: ¹H-NMR-Spektrum von CpCo[C₅H₅N₂(SiMe₃)₃]
(δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Benzol)

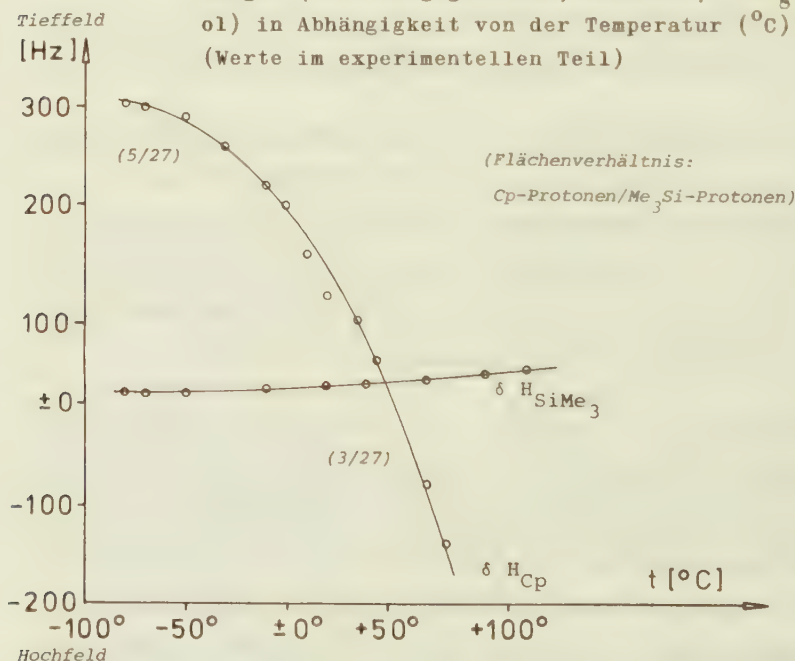
	H _{a,a'}	H _{Cp}	H _{endo}	H _{b,b'}	$\searrow$ N-SiMe ₃	-N(SiMe ₃) ₂
δ (Hz)	286	271	241	186	10,8	15,1
	m	s	m	m	s	s
Fläch.verh.	(2)	(5)	(1)	(2)	(9)	(18)

Im Massenspektrum tritt nur ein wenig intensiver Peak für das Moleküllion (436) auf. Charakteristisch ist die Eliminierung von N₂(SiMe₃)₃ als Neutralteil und die Bildung des stabilen, mit Ferrocen isoelektronischen und sehr intensiven Ions Cp₂Co⁺ (189). Eine Fragmentierung zum Ion N₂(SiMe₃)₃⁺ und Neutralteil Cp₂Co tritt dagegen nur untergeordnet auf.

CpNi[N₂(SiMe₃)₃] ist eine rote, sehr luftempfindliche und diamagnetische Verbindung. Eine röntgenographische Strukturbestimmung wurde bisher nicht durchgeführt. Auch lassen die vorliegenden ¹H-NMR-spektroskopischen Daten nur einen bedingten Schluß auf die Struktur zu: Das ¹H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig (reversibel!) und weist in der Kälte ein scharfes Signal für die Cp-Ringprotonen im typischen Lagebereich auf; dazu ein scharfes Signal für die drei vorhandenen Trimethylsilylgruppen im Silylprotonenbereich. Die Signale haben das erwartete Flächenverhältnis von 5/27.

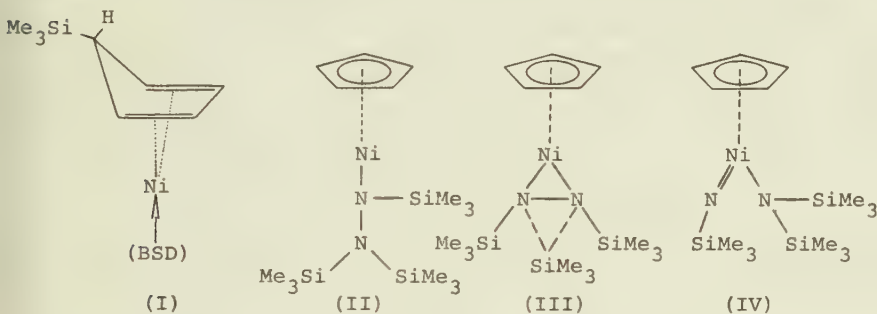
Nun erfährt das Cp-Signal mit steigender Temperatur einen erstaunlichen Hochfeldshift (Zunahme der Abschirmung) unter gleichzeitiger Verbreiterung des Signals. Für die Protonen der drei Silylgruppen tritt im gesamten Temperaturbereich nur ein scharfes Signal auf, das mit steigender Temperatur seine Lage nach tieferem Feld verändert. Das Flächenverhältnis von Cp- zu Silylsignal beträgt bei höherer Temperatur ca. 3/27. Die Verschiebungen δ werden graphisch in der folgenden Abbildung 8 dargestellt.

Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$; Verschiebungen (δ in Hz gegen TMS, Tieffeld; in d_8 -Toluol) in Abhängigkeit von der Temperatur ($^\circ\text{C}$); (Werte im experimentellen Teil)



Der massenspektrometrische Zerfall von $\text{CpNi}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ beschränkt sich im wesentlichen auf die Eliminierung des Neutralteilchens $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ni}$ aus dem Molekülion (370) und die Bildung des sehr intensiven Ions $\text{HN}_2(\text{SiMe}_3)_3^+$ (248). Dieser Zerfallsschritt wird durch einen metastabilen Peak belegt ($m_{\text{gef.}}^* = 166,5$).

Folgende Strukturvorschläge könnten (neben anderen, allerdings exotischen) diskutiert werden:



In der denkbaren Struktur I würde Nickel einen Trimethylsilylcyclopentadien- und einen BSD- bzw. iso-BSD-Liganden koordinieren; (monohapto- oder dihapto-koordinierter BSD-Ligand als Zweielektronendonator; monohapto-koordinierter iso-BSD-Ligand als Vierelektronendonator). Mit einem iso-BSD-Liganden würde Nickel die Inertgasvalenzschale erreichen. Diese Struktur läßt sich aber schwerlich mit dem ^1H -NMR-Spektrum vereinbaren, selbst wenn man eine Silylgruppenwanderung zwischen dem Dien- und dem BSD-Liganden annähme.

In Struktur II mit einem η -Cyclopentadienyl- und einem Hydrazidoliganden als 3 Elektronendonator besitzt das Nickelatom formal 18 Elektronen in der Valenzschale, was mit dem Diamagnetismus des Komplexes in Einklang wäre.

Das Auftreten nur eines Trimethylsilylprotonensignals ließe sich noch am besten durch die Struktur III interpretieren, die den Übergangszustand der denkbaren Strukturen IV darstellt. Dabei würden unter rascher Silylgruppenwanderung¹¹³⁾ die Stickstoffatome ihre Imido- bzw. Amidofunktion tauschen (es wäre auch eine Bindungsbeziehung zwischen den Stickstoffatomen denkbar). Das Verhalten der Cyclopentadienylringprotonen kann allerdings mit keinem dieser Strukturvorschläge erklärt werden.

2.2. Reaktion von BSD bzw. potentiellen BSD-Generatoren mit Cyclopentadienylmetallchloriden Cp_mMCl_n

In nachfolgender Tabelle sind bisher beschriebene Cyclopentadienylmetallchloride Cp_mMCl_n mit $M = Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co$ und Ni zusammengestellt.

Tabelle 8: Cyclopentadienylmetallhalogenide Cp_mMCl_n

Cp_m	Cl_n	Ti, Zr	V	Cr, Mo	Mn	Fe	Co	Ni
$m = 3$	$n = 1$	Cp_3TiCl						
$m = 2$	$n = 1$	Cp_2TiCl	Cp_2VCl	Cp_2CrJ			$(Cp_2Co)^+Cl^-$	
	$n = 2$	Cp_2TiCl_2	Cp_2VCl_2					
	$n = 2$	Cp_2ZrCl_2		Cp_2MoCl_2				
$m = 1$	$n = 1$	$CpTiCl$					$CpCoCl$	$CpNi^{+}X^{-}$
	$n = 2$	$CpTiCl_2$		$CpCrCl_2$		$CpFeCl_2$	$CpCoCl_2$	$CpNiCl_2$
	$n = 3$	$CpTiCl_3$	$CpVCl_3$					
	$n = 3$	$CpZrCl_3$						

Anmerkung: Stellvertretend für andere Halogenide (und Pseudohalogenide) werden hier vor allem die Chloridkomplexe aufgeführt. Unberücksichtigt bleibt, daß verschiedene Komplexe dimer vorliegen.

Bis(trimethylsilyl)diazen BSD wurde mit folgenden Komplexen umgesetzt: $CpTiCl_3$ (Versuch 22), $CpVCl_3$ (Versuch 45), $CpCrCl_2$ (Versuch 54), $CpFeCl_2$ (Versuch 62), Cp_2ZrCl_2 (Versuch 24), Cp_2MoCl_2 (Versuch 25), Cp_2TiCl_2 (Versuch 13), Cp_2VCl_2 (Versuch 34), Cp_2CrJ (Versuch 53), Cp_2CoCl (Versuch 65).

Bereits in Kapitel A wurde in einem Reaktionsschema auf die Fähigkeit von BSD hingewiesen als Reduktionsmittel für Metallhalogenide zu wirken³⁾. Somit sollten Cyclopentadienylmetallhalogenide von

BSD zunächst zu Cyclopentadienylmetallen reduziert werden.

Präparativ eignet sich BSD für diesen Prozeß sogar besonders gut, weil im Gegensatz zu anderen Reduktionsmitteln (z.B. Lithiumamalgam) nur flüchtige Produkte wie Me_3SiCl (läßt sich abkondensieren) und N_2 entstehen. Der Reaktionsfortgang kann anhand der Bildung von Stickstoff stets leicht kontrolliert werden. Da sich zudem die entstehenden reaktiven Cyclopentadienylmetalle an überschüssig eingesetztes BSD anlagern sollten, war ein Reaktionsverlauf gemäß folgender Summengleichung zu erwarten:



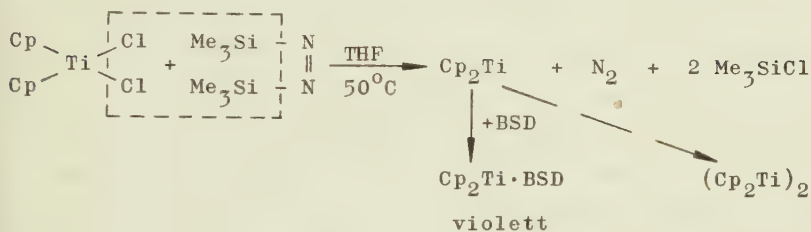
Nun lehrten bereits die Umsetzungen von Cp_2M mit BSD (s. Kapitel 2.1.1.), daß BSD auch Cyclopentadienylliganden abzuspalten vermag, so daß mit der Möglichkeit eines dem $\text{Cl}^\ominus$ -Austritt folgenden bzw. konkurrierenden $\text{Cp}^\ominus$ -Austritts zu rechnen war.

2.2.1. Zur Umsetzung von BSD mit Cp_mMCl_n ($\text{M} = \text{Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co}$)

a. Reaktionen mit Cyclopentadienyltitanchloriden, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2VCl_2 und CpVCl_3

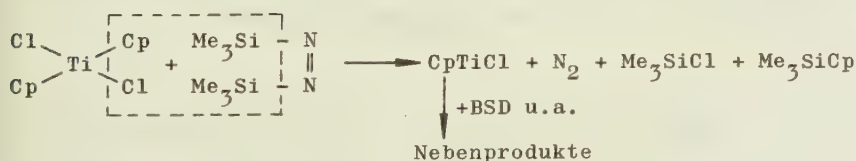
Cp_2TiCl_2 reagiert erst bei leichtem Erwärmen (ab ca. 40°C) mit BSD (Versuch 13), so daß sich eine teilweise Thermolysereaktion von BSD nicht vermeiden läßt. Sie kann jedoch durch Zutropfen von kaltem BSD in THF zur warmen Cp_2TiCl_2 -Lösung weitgehend unter-

drückt werden. Die Reaktion verläuft gemäß



unter Bildung von Stickstoff (92 %) und Trimethylchlorsilan (86 %) zu einem tiefvioletten, bis mindestens 130°C thermostabilen, sehr luftempfindlichen Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ (in 50 %iger Ausbeute; zur Charakterisierung s. Kapitel 2.1.1.b.). Intermediär entsteht wohl das monomere Titanocen Cp_2Ti , das einerseits im Überschuß vorhandenes BSD sofort komplexiert, andererseits zum geringen Teil auch dimerisiert (massenspektrometrisch wird $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2$ nachgewiesen). Ein möglicherweise intermediär gebildeter Distickstoffkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{N}_2$ dürfte unter den Versuchsbedingungen nicht sehr stabil sein¹¹³).

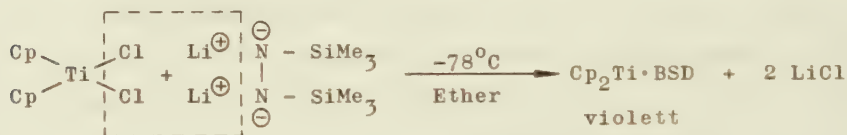
In Konkurrenz zur Eliminierung von Me_3SiCl verläuft untergeordnet (<2 %) auch die Abspaltung eines Cyclopentadienylliganden als $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$:



Die nicht identifizierten Nebenprodukte dürften über reaktives CpTiCl entstanden sein (so wurde beispielsweise ein roter Komplex der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{ClH}_2\text{BSD})$ iso-

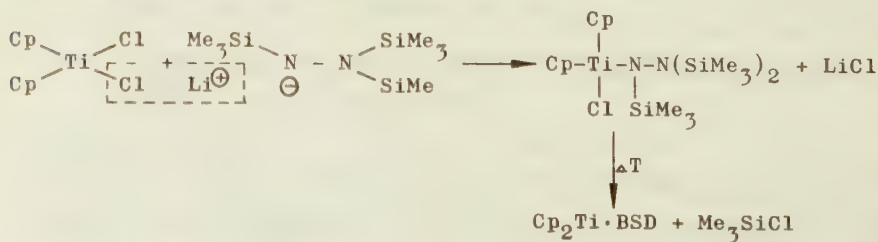
liert (s. Versuch 13); diese Zusammensetzung wird massenspektrometrisch durch das Auftreten eines Molekülions und dessen Isotopenmuster bestätigt).

Violettes Bis(π -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]-titan kann auch "direkt" durch Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit dem Dilithiumsalz von BSD [$\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$] als BSD-Lieferant im Mol-verhältnis 1/1 dargestellt werden (Versuch 14):

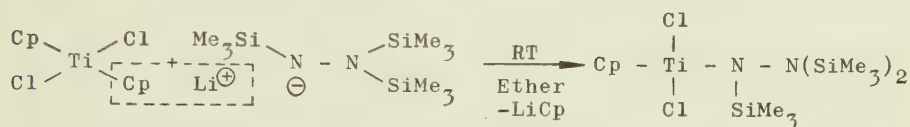


Der violette Komplex entsteht in 30 %iger Ausbeute. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich in der o.a. Weise, sondern auch hier konkurriert der Austritt von $\text{Cp}^\ominus$ mit dem von $\text{Cl}^\ominus$. Es bildet sich neben LiCl also auch LiCp. Vermutlich führt die Abspaltung von LiCp dann zu nicht identifizierten Nebenprodukten (10 % N_2).

Ein dritter Weg zur Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$ durch Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ zu Bis(π -cyclopentadienyl)[tris(trimethylsilyl)hydrazido]titan-chlorid und nachfolgende Thermolyse des Produkts unter intramolekularer Eliminierung von Trimethylchlorsilan gemäß

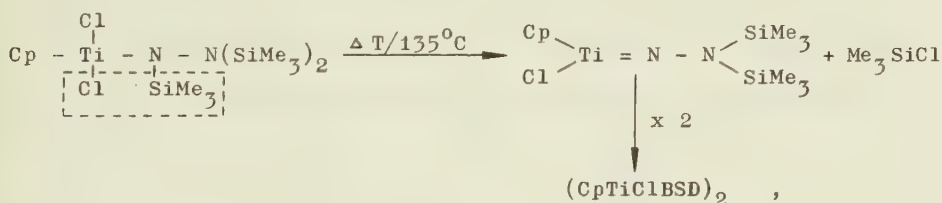


konnte nicht verwirklicht werden, da im ersten Reaktionsschritt nicht etwa LiCl, sondern nach



erstaunlicherweise LiCp unter Bildung (50 %ige Ausbeute) eines gelben, vollkommen luftstabilen Hydrazidokomplexes $\text{CpTiCl}_2\text{---}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ austritt (Versuch 20; zur Charakterisierung s. Kapitel 2.2.2.).

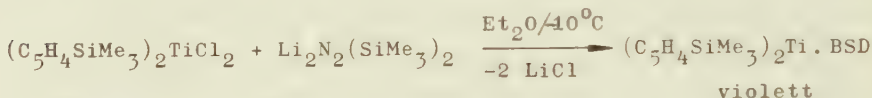
Die Thermolyse von $\text{CpTiCl}_2[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ bei 135°C (Versuch 21) verläuft ebenfalls nicht im zunächst erwarteten Sinne nach



sondern sehr uneinheitlich unter Bildung von Stickstoff (20 %), Bis(trimethylsilyl)amin (38 %), Trimethylchlorsilan (78 %) und wenig einer roten, luftempfindlichen, nadelförmig kristallisierenden Verbindung der Summenformel $[\text{CpTiCl}(\text{NSiMe}_3)]_2$ (möglicherweise ein Nitrenkomplex wie $[\text{CpVCl}(\text{NSiMe}_3)]_2$; s. dazu Kapitel 2.2.2.e.).

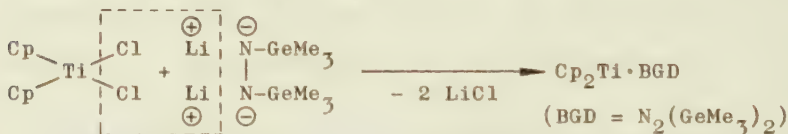
Im Gegensatz zu Cp_2TiCl_2 setzt sich BSD mit dem ringsilylierten Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ erst bei 80°C (starke Thermolyse von BSD!) um (Versuch 19) unter Stickstoffentwicklung (40 %), Bildung von Me_3SiCl (60 %) und mehreren nicht identifizierten Produkten (braunes Öl).

Die Synthese des Komplexes $(C_5H_4SiMe_3)_2Ti \cdot BSD$ gelingt aber in 30 %iger Ausbeute durch Umsetzung äquimolarer Mengen $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$ und $Li_2N_2(SiMe_3)_2$ (dem Dilithiumsalz von BSD) bei $-10^\circ C$ (Versuch 18):



Auch in diesem Falle konkurriert die Abspaltung von $(C_5H_4SiMe_3)Li$ mit der von $LiCl$ (im Verhältnis von 1/3). Zur Charakterisierung von $(C_5H_4SiMe_3)_2Ti \cdot BSD$ s. Kapitel 2.1.1.b.

Die komplexchemische Stabilisierung der labilen Azoverbindung $Me_3Ge-N=N-GeMe_3^{114)}$ durch Umsetzung ihres Dilithiumsalzes $Li_2N_2(GeMe_3)_2$ in Analogie zur oben beschriebenen Reaktion von $Li_2N_2(SiMe_3)_2$ mit Cp_2TiCl_2 (Versuch 15) entsprechend



findet nicht statt. Äquimolare Eduktmengen setzen sich zwar bereits bei $-70^\circ C$ unter Violettfärbung ($Cp_2Ti \cdot BGD$?) um, doch zersetzt sich das Reaktionsprodukt bereits ab ca. $-25^\circ C$ unter Stickstoffentwicklung (76 %) und Verfärbung des Reaktionsgemisches nach Braun. (Redoxreaktion wie bei " $Cp_2V \cdot N_2H_2$ " ? Vgl. Kapitel 2.1.1.d.).

Cp_2ZrCl_2 reagiert erst bei relativ hoher Temperatur ($50 - 60^\circ C$) mit BSD (Versuch 24). Die Reaktion führt neben Stickstoff (34 %) und Trimethylchlorsilan (34 %) in komplexer Weise laut 1H -NMR-Spektrum zu einer Vielzahl (nicht isolierter) Produkte. Die Iso-

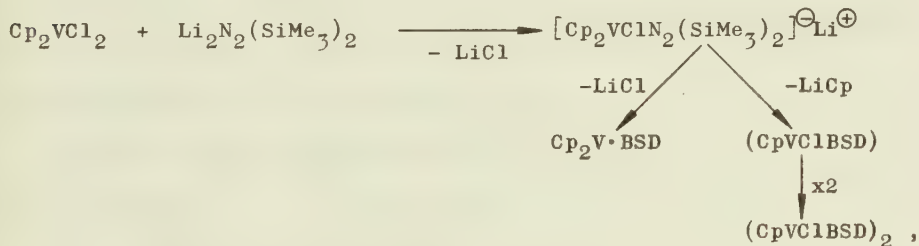
lierung des gewünschten Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}\cdot\text{BSD}$ gelingt nicht.

Es bildet sich kein CpSiMe_3 .

Der Komplex Cp_2VCl_2 setzt sich auch in der Wärme nicht mit BSD um (Versuch 34). BSD ist also nicht in der Lage, diesen Komplex zum entsprechenden Metallozen zu reduzieren.

Mit dem Dilithiumsalz von BSD $[\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ setzt sich Cp_2VCl_2 uneinheitlich um (Versuch 35): So entstehen Stickstoff (22 %) und Trimethylchlorsilan (30 %) als flüchtige, sowie Lithiumchlorid (61 %) und Lithiumcyclopentadienid (39 %) als feste, farblose Produkte. Der zäh-ölige Rückstand wurde bisher nicht aufgetrennt.

Die Reaktion verläuft wohl einerseits nach dem folgenden Schema

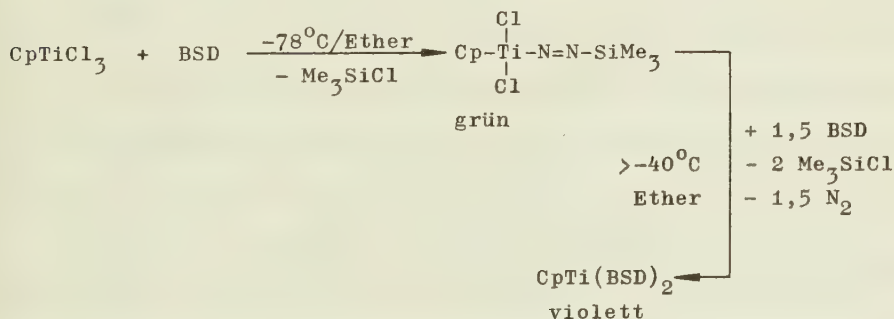


andererseits aber - unter Bildung von Me_3SiCl und N_2 - noch komplexer als hier dargestellt (s. dazu die Umsetzung von CpVCl_3 mit BSD in diesem Kapitel).

CpVCl_3 wurde mit BSD in dem Bestreben umgesetzt, den Komplex der Zusammensetzung $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ auf elegantere Weise als durch Reaktion von hellbraunem $(\text{CpVClBSD})_2$ mit BSD zu synthetisieren (vgl. Kapitel 2.1.1.e.). Vanadium sollte im Falle zweier monohap-

Daß im Verlauf der Reaktion $[\text{CpVCl}(\text{NSiMe}_3)]_2$ - wohl durch Vereinigung von CpVCl und CpVClBSD - entsteht, ist von besonderem Interesse: Könnten in diesem Komplex doch ähnlich wie in $[\text{CpTiCl}(\text{NSiMe}_3)]_2$, $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ und $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ Trimethylsilylnitrenliganden vorliegen (vgl. dazu die Kapitel 2.1.1.c. und 2.2.1.b.). Zur Charakterisierung von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ und $[\text{CpVCl}(\text{NSiMe}_3)]_2$ s. Kapitel 2.2.1.

CpTiCl_3 setzt sich mit BSD ebenfalls schon bei -78°C um (Versuch 22). Ohne Stickstoffentwicklung entsteht zunächst ein homogenes, dunkelgrünes Reaktionsgemisch (Diazenidokomplex $\text{Cp}(\text{Cl})_2\text{Ti}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$?), das beim Auftauen auf Raumtemperatur unter Bildung von Stickstoff (109 % bez. auf Reduktion zu CpTi) seine Farbe nach Tiefviolett verändert. Nach Abkondensieren flüchtiger Produkte (Me_3SiCl , 80 % bez. auf Red. zu CpTi) verbleibt ein violettes Öl ($\text{CpTi}(\text{BSD})_2$?). Die Reaktion könnte nach folgender Gleichung ablaufen:



Wie weiter oben dargestellt, sollte das Zentralmetall im Komplex $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ formal über 18 Elektronen in der Valenzschale verfügen; ganz entsprechend würde Titan im analogen Komplex die Edelgas-elektronenkonfiguration nicht ganz erreichen (17 Elektronen). Da-

mit steht in Einklang, daß die Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil ist und sich über Nacht zersetzt. Die massenspektroskopische Untersuchung des orangebraunen Zersetzungsprodukts ergibt ein Molekülion für CpTiH(BSD)_2 : $M^+ = 502$. Offenbar wird also das Bestreben des Titan, die Edelgaselektrotenkonfiguration zu erlangen, durch Aufnahme eines Wasserstoffradikals (aus dem Lösungsmittel) befriedigt:



b. Reaktionen mit CpCrCl_2 , Cp_2CrJ und Cp_2MoCl_2

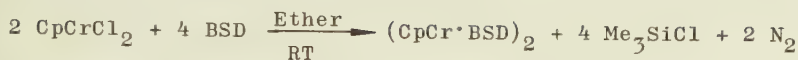
Wie bereits berichtet, ergibt die Reaktion von BSD mit Cp_2Cr bzw. auch die Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{Cr} \cdot \text{BSD}$ (vgl. Kapitel 2.1.1.c.) einen schwarzvioletten Komplex der Summenformel $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$. Dieser Komplex läßt sich nun wunschgemäß auch durch Umsetzung von BSD mit den entsprechenden Cyclopentadienylmetallhalogeniden (Cp_2CrJ bzw. CpCrCl_2) synthetisieren³⁴⁾:

Cp_2CrJ reagiert mit überschüssigem BSD (Versuch 53) bei Raumtemperatur unter Bildung von Stickstoff (107 %), Trimethyljodsilan (90 %) und Trimethylsilylcyclopentadien (68 %) zu schwarzviolettem, hydrolyseempfindlichem $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$, das in 36 %iger Ausbeute isoliert werden kann:



CpCrCl_2 setzt sich mit überschüssigem BSD (Versuch 54) ganz entsprechend um: Unter primärer Reduktion des eingesetzten Komplexes (Bildung von Stickstoff (108 %) und Me_3SiCl (90 %)) und nachfolgender Addition von BSD entsteht in 42 %iger Ausbeute isolier-

bares $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$:



Zur Charakterisierung von $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ s. Kapitel 2.2.2.b.

Cp_2MoCl_2 setzt sich auch in der Wärme nicht mit BSD um (Versuch 25). Die Reaktion eines Komplexes Cp_mMnCl_n mit BSD konnte nicht überprüft werden, da solche Mangankomplexe nicht bekannt sind. Zur Synthese von $(\text{CpMn} \cdot \text{BSD})_2$ vgl. Kapitel 2.1.1.c.

Davon ausgehend, daß der Komplex $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ bereit sein sollte, weitere Elektronendonoren (wie z.B. BSD) zu koordinieren, wurde $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ mit BSD bei Raumtemperatur umgesetzt (Versuch 55). Wir erhofften dabei einen Reaktionsverlauf nach



unter Bildung des Komplexes $[(\text{CpCr})_2(\text{BSD})_3]$ (vgl. z.B. $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$, Kapitel 2.1.1.c. und d.), in dem bei Bestehen einer Cr-Cr-Einfachbindung und dreier μ_2 -koordinierter Isodiazen-Liganden jedem Chromatom die Edelgaselektronenkonfiguration zukommen sollte. Man beobachtet indes keine Reaktion (vgl. Kap. 2.2.2.6).

In der Absicht, Trimethylsilylgruppen durch Wasserstoffatome zu substituieren (Synthese von Diazenkomplexen), wurde $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ mit Methanol umgesetzt (Versuch 56). Blieben diesbezügliche Umsetzungen in allen bisher untersuchten Fällen erfolglos oder verliefen in anderer als der gewünschten Richtung (vgl. Kapitel 2.1.1.d.), so war im Falle von $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ ein Teilerfolg zu verzeichnen: Man erhält bei der Umsetzung mit überschüssigem Methanol bei Raum-

temperatur in quantitativer Ausbeute einen hellgrünen, vollkommen luftstabilen Komplex der formalen Zusammensetzung $[\text{CpCr}(\text{N}_2\text{HSiMe}_3)]_2$. Dabei wird die entsprechende Menge MeOSiMe_3 gebildet. Zur Charakterisierung des Komplexes $[\text{CpCr}(\text{NHSiMe}_3)]_2$ s. Kapitel 2.2.2.c.

Der erhaltene Komplex $[\text{CpCr}(\text{NHSiMe}_3)]_2$ wurde zwecks Oxidation ⁷⁵⁾ - etwa zu einem N_2 -Komplex - mit Azodicarbonsäure-diethylester umgesetzt (Versuch 57). Der Komplex ist selbst bei 80°C stabil gegenüber dem Azoester. Auch die Substitution der N-H-Protonen im Komplex durch Trimethylstannylgruppen mittels $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ ¹²⁸⁾ gelingt selbst bei Temperaturen bis 110°C nicht (Versuch 58).

c. Reaktionen mit CpFeCl_2 und Cp_2CoCl

Ein Komplex der Summenformel $(\text{CpM}\cdot\text{BSD})_2$ wäre auch mit $\text{M} = \text{Fe}$ denkbar. Unter der Voraussetzung, daß BSD wie in den bisher vorgestellten Komplexen als Vierelektronendonator wirkt, besäße das Eisenatom im Komplex $\text{CpFe}\cdot\text{BSD}$ 17 Elektronen in der Valenzschale; im zweikernigen Komplex $(\text{CpFe}\cdot\text{BSD})_2$ mit einer Fe-Fe-Bindung läge somit für jedes Eisenatom eine abgeschlossene Inertgaselektronenschale vor.

Da nun aber das stabile Ferrocen, wie bereits kurz erwähnt (vgl. Kapitel 2.1.), nicht mit BSD entsprechend



reagiert, wurde CpFeCl_2 (mit nur einem Cp-Liganden) mit BSD umgesetzt (Versuch 62). Tatsächlich setzt die Reaktion schon bei -78°C unter sichtbarer Farbänderung und Stickstoffentwicklung ein. Neben Stickstoff werden Trimethylchlorsilan und überraschenderweise Ferrocen als flüchtige bzw. leicht sublimierbare Produkte aufgefunden. Die Ausbeuten dieser Produkte in Abhängigkeit von

der Stöchiometrie der Edukte werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 9: Umsetzung von CpFeCl_2 mit BSD

Edukte		Produkte		
mmol CpFeCl_2	mmol BSD	mmol N_2	mmol Me_3SiCl	mmol Cp_2Fe
(Molverhältnis)		(% Ausbeute)		
3,44 (1)	5,1 (1,5)	3,49 (101)*	6,2 (90)**	n.b.
3,33 (1)	6,66 (2)	4,06 (122)*	6,3 (94)**	1,67 (100)***
3,28 (1)	9,84 (3)	6,38 (195)*	6,45 (98)**	1,64 (100)***

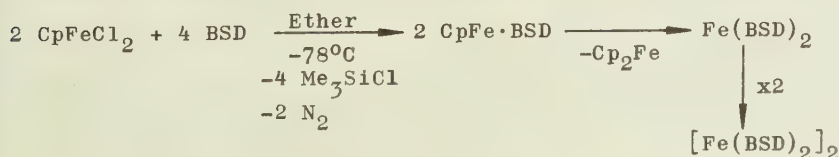
* bez. auf Reduktion zu (CpFe)

** bez. auf Reduktion zu (CpFe)

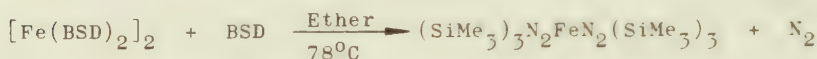
*** bez. auf verfügbares Cp

Zurück bleibt ein öliger, dunkelbrauner, diamagnetischer Rückstand, dessen massenspektrometrische Untersuchung ein Molekülion für $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2^{\oplus}$ ($M^+ = 808$), nicht aber für $\text{Fe}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (s. weiter unten) ergibt. Die Isolierung von $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$ ist bisher trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen.

Der Reaktionsverlauf könnte auf zwei Wegen interpretiert werden: CpFeCl_2 könnte einerseits von BSD zu (CpFe) reduziert werden, das sofort im Überschuß vorhandenes BSD komplexieren würde. In $\text{CpFe} \cdot \text{BSD}$ besitzt das Eisenatom formal 17 Valenzelektronen; die Verbindung ist mithin bezüglich Eisen "ungesättigt". Nun ist Ferrocen eine so hohe Bildungstendenz zu eigen, daß der Komplex wohl in "elektronengesättigtes" Cp_2Fe und $\text{Fe}(\text{BSD})_2$ übergeht:



$\text{Fe}(\text{BSD})_2$ (formal 16 Elektronen am Eisen) dimerisiert sich zu $[(\text{Fe}(\text{BSD})_2)_2]$, einem Komplex, in welchem bei Bestehen einer Fe-Fe-Bindungsbeziehung jedem Eisenatom eine Inertgaselektronenkonfiguration zukommen sollte. $[(\text{Fe}(\text{BSD})_2)_2]$ ist offenbar nicht stabil gegenüber BSD, das den Komplex wohl unter Stickstoffentwicklung silyliert (Bildung von $\text{Fe}[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]_2$?):



Als weitere Reaktionsmöglichkeit wäre andererseits auch die Reaktion des gewiß sehr reaktiven $\text{CpFe}\cdot\text{BSD}$ mit CpFeCl_2 zu erwägen:



Daß Eisen in statu nascendi mit BSD reagiert, ist sehr wahrscheinlich (vgl. dazu Kapitel 2.3.3.), so daß sich $[(\text{Fe}(\text{BSD})_2)_2]$ auch nach folgender Summengleichung bilden könnte:



Die Umsetzung von CpFeCl_2 mit einer äquimolaren Menge $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_2)_2$ als BSD-Lieferant (Versuch 63) verläuft prinzipiell ähnlich: Die Reaktion setzt bereits bei -60°C unter Farbumschlag nach Dunkelbraun und Wärmetönung ein. Es entstehen Stickstoff (30 %), LiCl , Me_3SiCl (21 %), wiederum Cp_2Fe (100 %) und ein dunkelbrauner öli-ger Rückstand. Daß Trimethylchlorsilan und Stickstoff entstehen, spricht dafür, daß - zumindest teilweise - $\text{CpFe}\cdot\text{BSD}$ mit CpFeCl_2 reagiert.

Cp_2CoCl setzt sich nicht mit BSD um.

2.2.2. Charakterisierung und Struktur der Komplexe vom Typ $[\text{CpM}(\text{L})(\text{NSiMe}_3)_m]_n$

M = Mn	-	m = 2	n = 2	$[\text{CpMn} \cdot \text{BSD}]_2$
M = Cr	-	m = 2	n = 2	$[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$
M = Cr	L = NH	m = 1	n = 2	$[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$
M = V	-	m = 1.5	n = 2	$[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$
M = V	L = Cl	m = 1	n = 2	$[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$
M = V	L = OMe	m = 1	n = 2	$[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$
M = V	L = OMe/ NHSiMe ₃	m = 1	n = 2	$[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2(\text{OMe})(\text{NHSiMe}_3)]$
M = V	-	m = 4	n = 1	$[\text{CpV}(\text{NSiMe}_3)_4]$
M = Ti	L = Cl	m = 1	n = 2	$[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$

Charakteristische Kenndaten der Komplexe $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$, $(\text{CpMn} \cdot \text{BSD})_2$ und $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$ sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Physikalische Daten der Komplexe $[\text{CpM}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ (M = Cr und Mn) und $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$

	(CpCr·BSD) ₂ ³⁴⁾			[CpCr(NH)NSiMe ₃] ₂ ³⁴⁾			(CpMn·LSD) ₂ ³³⁾																									
Darstellung: vgl. Versuch	51,52,53,54			56			59																									
Farbe der Kristalle	schwarzviolett			hellgrün			dunkelgrün																									
Beständigkeit	hydrolyseempfindlich			luftstabil			hydrolyse- und oxidationsempfindlich																									
Fp.	182 - 183°C			Zers. > 200°C ohne zu schmelzen			162°C unter Zers.																									
Sublp.	110°C/HV			90°C/HV			110°C/HV																									
Magnetismus	diamagnetisch			diamagnetisch			diamagnetisch																									
¹ H-NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):	<table><tr><th>C₅H₅</th><th colspan="2">SiMe₃</th></tr><tr><td>336</td><td>28,7</td><td>-0,5</td></tr><tr><td>s</td><td>s</td><td>s</td></tr></table>			C ₅ H ₅	SiMe ₃		336	28,7	-0,5	s	s	s	<table><tr><th>C₅H₅</th><th>NH</th><th>SiMe₃</th></tr><tr><td>329</td><td>?</td><td>29,0</td></tr><tr><td>s</td><td></td><td>s</td></tr></table>			C ₅ H ₅	NH	SiMe ₃	329	?	29,0	s		s	<table><tr><th>C₅H₅</th><th>SiMe₃</th></tr><tr><td>420</td><td>6,0</td></tr><tr><td>s</td><td>s</td></tr></table>		C ₅ H ₅	SiMe ₃	420	6,0	s	s
C ₅ H ₅	SiMe ₃																															
336	28,7	-0,5																														
s	s	s																														
C ₅ H ₅	NH	SiMe ₃																														
329	?	29,0																														
s		s																														
C ₅ H ₅	SiMe ₃																															
420	6,0																															
s	s																															
Flächenverhältn.:	5 9 9			5 9			5 18																									
Lösungsmittel:	Ether			Ether			THF																									
Massenspektrum (M ⁺ = Molekülion)	s. Kapitel 2.4. M ⁺ = 582			s. Kapitel 2.4. M ⁺ = 438			s. Kapitel 2.4. M ⁺ = 588																									

Die IR-Spektren von $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$ und $[\text{CpCr}(\text{ND})(\text{NSiMe}_3)]_2$ werden weiter unten vorgestellt.

Einige Daten der verbleibenden Komplexe gibt Tabelle 11 wieder. Zur Charakterisierung von $[(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3]$ s. Kapitel 2.1.1. b.

Tabelle 11: Einige Daten der Komplexe $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2]$, $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$, $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2(\text{OMe})(\text{NHSiMe}_3)]$, $[\text{CpV}(\text{BSD})_2]$, $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ und des Komplexes $[\text{CpTi}(\text{Cl})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$

	Darstellung:		Farbe der Kristalle	MS: (M^+)	Magnetismus
	Vers.	Edukte			
$[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$	29	$\text{Me}_3\text{SiN}_3 / \text{Cp}_2\text{V}$	braun	493	diamagn.
$[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$	45	$\text{BSD} / \text{CpVCl}_3$	schwarz (rot)	476 ^{*)}	diamagn.
$[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$	30 b	$(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3 / \text{MeOH}$	rot	468 ^{*)}	diamagn.
$[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2 - (\text{NHSiMe}_3)(\text{OMe})]$	30 a	$(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3 / \text{MeOH}$	braunrot	525	diamagn.
$[\text{CpV}(\text{NSiMe}_3)_4]$	45	$\text{CpVCl}_3/\text{BSD}$, oder: $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2/\text{BSD}$	braun	464	diamagn.
$[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$	21	$\text{CpCl}_2\text{Ti}(\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3) \Delta T$	rot	470 ^{*)}	diamagn.
$[\text{CpTiCl}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2]$	20	$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 / \text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$	gelb	430 ^{*)}	diamagn.

^{*)} Der massenspektroskopische Zerfall wird in Kap. 2.4. behandelt. Zu den ^1H -NMR-Spektren dieser Komplexe s. weiter unten.

a. $[\text{CpMn} \cdot \text{BSD}]_2$

Von $(\text{CpMn} \cdot \text{BSD})_2$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (G.Huttner und P.Friedrich³³⁾). Die Abbildung 9 gibt die Struktur wieder; die wichtigsten Bindungslängen und -winkel faßt die Tabelle 12 zusammen.

Abbildung 9: Struktur von Bis[μ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]-bis(η -cyclopentadienyl)dimangan

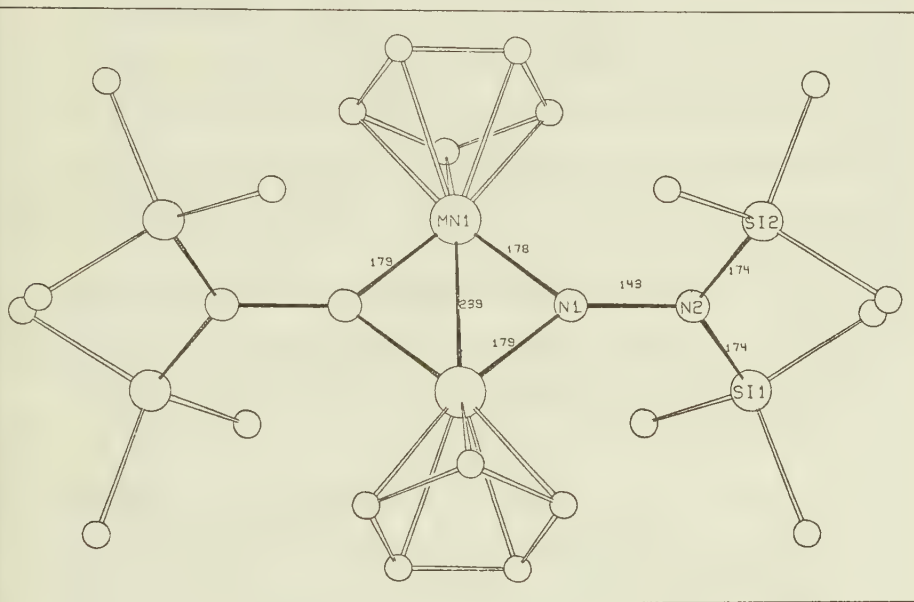


Tabelle 12: Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von Bis[μ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis(η -cyclopentadienyl)dimangan

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel ($^{\circ}$)	
Mn(1) - Mn(2)	239,3(2)	N(3) - Mn(1) - N(1)	95,8(3)
Mn(1) - N(1)	178,2(7)	Mn(1) - N(1) - Mn(2)	84,2(3)
Mn(1) - N(2)	178,8(7)	Mn(1) - N(1) - N(2)	138,6(6)
N(1) - N(2)	143,9(10)	N(1) - N(2) - Si(2)	115,6(5)
N(2) - Si(1)	174,0(8)	N(1) - N(2) - Si(1)	115,6(5)
N(2) - Si(2)	174,3(8)	Si(2) - N(2) - Si(1)	128,9(4)
Si - C (mittel)	188		
Mn - C _{Cp} (mittel)	213		
C _{Cp} - C _{Cp} (mittel)	143		

Strukturbeschreibung

(CpMn·BSD)₂ ist laut Röntgenstrukturanalyse inversionssymmetrisch gebaut: Die Mitte der Mn-Mn-Bindung liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Jedes Manganatom trägt einen pentahapto-kordinierten Cyclopentadienylliganden. Die Metallatome sind über die terminalen Stickstoffatome N(1) zweier, als Brückenliganden gebundener iso-BSD-Liganden miteinander verknüpft. Die Mn-N-Bindungslängen betragen 178,2(7) pm bzw. 178,8(7) pm. Aufgrund der Inversionssymmetrie des Moleküls ist der aus zwei Stickstoffatomen und zwei Manganatomen gebildete viergliedrige Ring streng eben und wird durch eine sehr kurze Mn-Mn-Bindung (239,3(2) pm) in ein bicyclisches System unterteilt.

Wie in Cp₂V·BSD ist hier N(2) trigonal planar von zwei Trimethylsilylgruppen und dem terminalen Stickstoffatom umgeben. Der Si/N/Si-Winkel beträgt 128,9(4)⁰ und ist mithin signifikant kleiner als in Cp₂V·BSD (136,7(4)⁰); die Trimethylsilylgruppen befinden sich in gestaffelter (staggered) Konformation. Die Si-N-Bindungslängen (Mittelwert 174 pm) liegen annähernd in dem für (Me₃Si)₂N-Gruppen typischen Bereich^{7b)} (N-Si-Abstand in Cp₂V·BSD: 175,6(3) pm). Die N-N-Abstände sind gegenüber Cp₂V·BSD noch einmal erheblich aufgeweitet: Sie betragen 143,9(10) pm. Ebenfalls trigonal planar ist auch N(1) von Liganden umgeben, und zwar von N(2) und den beiden Manganatomen. Die Flächen Mn(1)/N(1)/Mn(2) und Si(1)/N(2)/Si(2) stehen nahezu senkrecht aufeinander (98⁰).

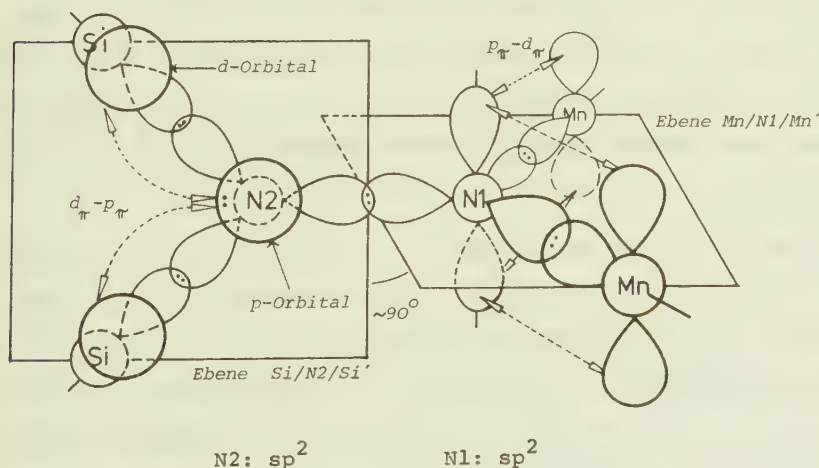
Die Cyclopentadienylringe sind zentralsymmetrisch gebunden: Die Mn-C_{Cp}-Abstände schwanken maximal um 3 pm um einen gemeinsamen Mittelwert von 213,6(9) pm. Die idealisierten fünfzähligen Achsen fallen nahezu mit der Mn-Mn-Achse zusammen. Die Cyclopentadienyl-

ringe stehen gestaffelt (staggered) zueinander.

Bindungsbeschreibung

Ein Vergleich der iso-BSD-Liganden in $(\text{CpMn} \cdot \text{BSD})_2$ mit dem iso-BSD-Liganden in $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ liegt nahe. Bereits aus den oben vorgestellten Daten ergeben sich erhebliche Unterschiede. Den Bindungsverhältnissen des iso-BSD-Liganden von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ (s. Abbildung 5) sollen nun in der folgenden Abbildung die der iso-BSD-Liganden des Mangankomplexes gegenübergestellt werden.

Abbildung 10: AO-Bindungsschema des Bis[μ -bis(trimethylsilyl)-isodiazen]bis(π -cyclopentadienyl)dimangan



Im vorliegenden Fall sind beide Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert. Da die Ebenen $\text{Mn}(1)/\text{N}(1)/\text{Mn}(2)$ und $\text{Si}(1)/\text{N}(2)/\text{Si}(2)$ - vermutlich aus sterischen Gründen - fast senkrecht zueinander stehen, ist eine π -Bindungsbeziehung zwischen den beiden Stickstoffatomen,

d.h. zwischen den freien p-Elektronenpaaren von N(2) und N(1) ausgeschlossen (entsprechend natürlich auch Rückbindungen über π^* -Orbitale). Daraus resultiert eine N-N-Einfachbindung (143,9 (10) pm); der iso-BSD-Ligand kann also im vorliegenden Fall als Bis(trimethylsilyl)aminonitren bezeichnet werden.

Wieder wirkt iso-BSD offenbar als 4-Elektronendonator: Jedes brückenständige Azen-Stickstoffatom N(1) stellt den beiden Manganatomen seine freien Elektronenpaare zur Verfügung (Rückbindung über geeignete Metall-d-Orbitale in die unbesetzten Stickstoff(1)-p-Orbitale). Dies führt zu außerordentlich starken Bindungen zwischen den Nitrenstickstoff- und den Manganatomen: Es bestehen Mehrfachbindungsbeziehungen, wie sie auch bei Komplexen mit brückenständigen Nitrenhomologen wie R-P sowie R-As nachgewiesen werden¹¹⁶⁾. In $(\text{CpMn}(\text{BSD})_2)_2$ sind die Metall-Stickstoffbindungen mit 178,8(7) bzw. 178,2(7) pm noch erheblich kürzer, als sie bisher in vergleichbaren Komplexen aufgefunden wurden¹¹⁷⁾ (so werden die kürzesten Mn-N-Abstände mit 185 pm in $\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{NO})_4$ beobachtet¹¹⁷⁾).

Läßt man eine Metall-Metall-Bindungsbeziehung vorerst unberücksichtigt, so errechnet sich für jedes Manganatom (mit iso-BSD bzw. Cp als 4- bzw. 5-Elektronendonator) ein Defizit von zwei Elektronen zur Edelgaselektronenkonfiguration. Bei zweikernigen Komplexen sollte ein derartiges Elektronendefizit zur Ausbildung einer Metall-Metall-Doppelbindung führen¹¹⁸⁾. Die beobachtete Mn-Mn-Bindungslänge entspricht dieser Erwartung: Während für nicht verbrückte, sterisch stark belastete Mn-Mn-Bindungen, wie sie z.B. in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und dessen Substitutionsprodukten vorliegen, Mn-Mn-Einfachbindungslängen von ca. 290 pm charakteristisch sind¹¹⁹⁾, werden in mehrfach durch Stickstoff-Liganden verbrückten zweikerni-

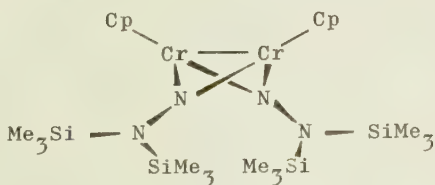
gen Mangankomplexen Einfachbindungsängen bis herab zu 250 pm beobachtet^{117a,b)}. Der in $(\text{CpMn}\cdot\text{BSD})_2$ aufgefundene Mn-Mn-Abstand von 239,3(2) pm ist demgegenüber nochmals wesentlich kürzer. Ein Vergleich mit den in der Literatur¹¹⁸⁾ angegebenen Cr-Cr-Mehrfachbindungsängen weist sie eindeutig als wenigstens eine Metall-Metall-Doppelbindung aus.

b. $[\text{CpCr}\cdot\text{BSD}]_2$ -

Während die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CpMn}\cdot\text{BSD})_2$ bereits vorlag und den Erwartungen im wesentlichen entsprach, war die Struktur des Chromkomplexes gleicher Zusammensetzung $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$ unklar: Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$ weist im Trimethylsilylprotonenbereich zwei Signale im Flächenverhältnis 1:1 mit einer relativ großen Verschiebungsdifferenz auf, was den Schluß nahelegte, daß der Chromkomplex weniger symmetrisch als der Mangankomplex strukturiert ist. (In $(\text{CpMn}\cdot\text{BSD})_2$ tritt nur ein Trimethylsilylprotonensignal auf!)

Bei einer dem Mangankomplex ähnlichen Struktur (mit zwei Iso-BSD-Liganden) kämen jedem Chromatom 15 Elektronen zu, so daß ein für die Metallatome "gesättigter" Elektronenzustand nur über eine Chrom-Chrom-Dreifachbindung zu erreichen wäre. Eine dementsprechende Struktur, die auch mit dem Auftreten zweier Silylsignale im ^1H -NMR-Spektrum vereinbar

wäre, müßte einen nicht-ebenen Cr/N/Cr/N-Vierring enthalten, wobei die freie Rotation der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen um die N-N-Achse eingeschränkt sein müßte:



Wie schließlich die von U.Schubert durchgeführte Röntgenstruktur-analyse³⁴⁾ ergab, ist $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ völlig andersartig strukturiert: Es liegt ein zweikerniger Komplex mit zwei Cyclopentadienyl- so- wie vier Trimethylsilylnitrenliganden vor.

Unter einer - bei BSD erstmals beobachteten - Spaltung der Azo- bindung erreichen die Metallatome durch Koordination der vier ge- bildeten Nitrenliganden einen elektronisch "gesättigten" Zustand. (Zur Spaltung der Azobindung in Organyldiazenen s.l.c.100.).

Strukturbeschreibung

Die Struktur eines Moleküls $(\text{CpCr} \cdot \text{BSD})_2$ gibt die folgende Abbil- dung 11 wieder; wichtige Bindungslängen (pm) sowie Bindungswinkel ($^\circ$) sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Abb. 11: Molekülstruktur von Bis(μ -trimethylsilylimido)- bis(π -cyclopentadienyl- trimethylsilylimido)- dichrom

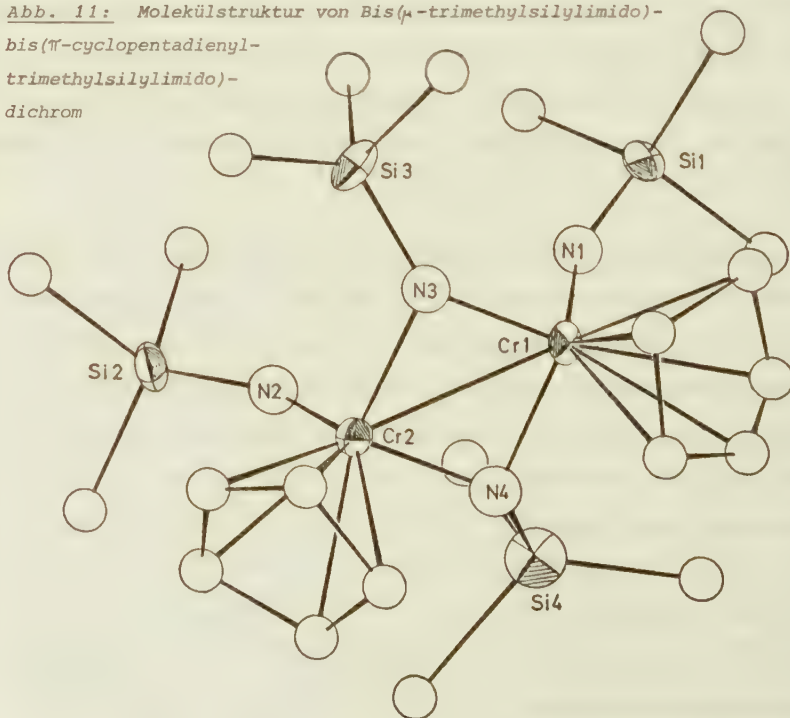


Tabelle 13: Wichtige Bindungswinkel ($^{\circ}$) und -abstände (pm) in Bis(μ -trimethylsilylimido)bis(π -cyclopentadienyl-trimethylsilylimido)dichrom

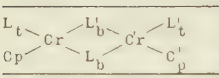
Abstände:			
Cr1-Cr2	256.9(4)		
Cr1-N1	164(1)	Cr2-N2	165(1)
Cr1-N3	182(3)	Cr2-N4	181(2)
Cr1-N4	192(2)	Cr2-N3	199(3)
N1 -Si1	177(1)	N2 -Si2	176(1)
Si1-C	193 (Mittel)	Si2-C	190 (Mittel)
Cr1-C	235 (Mittel)	Cr2-C	232 (Mittel)
N3 -Si3	162(3)	N4 -Si4	177(3)
Si3-C	184 (Mittel)	Si4-C	194 (Mittel)

Winkel:			
Cr1-N3 -Cr2	85(1)	Cr1-N4 -Cr2	87(1)
Cr1-N3 -Si3	140(2)	Cr2-N3 -Si3	125(2)
Cr1-N4 -Si4	123(1)	Cr2-N4 -Si4	132(1)
N1 -Cr1-N3	101(1)	N2 -Cr2-N3	103(1)
N4 -Cr1-N3	95(1)	N3 -Cr2-N4	93(1)
N1 -Cr1-N4	111(1)	N2 -Cr2-N4	108(1)
Cr1-N1 -Si1	160(2)	Cr2-N2 -Si2	161(2)

Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist jedes der beiden Chromatome verzerrt tetraedrisch von vier Liganden umgeben: Einem pentahapto-koodinierten Cyclopentadienyl- und drei Trimethylsilylimido-Liganden. Die beiden Ligandentetraeder besitzen eine gemeinsame Kante und somit zwei gemeinsame Ecken, die mit Me_3SiN -Liganden besetzt sind; die beiden isolierten Ecken eines Tetraeders sind mit einem Cp- und einem Me_3SiN -Liganden besetzt. Die Metallatome sind demnach über brückenständige Trimethylsilylazen-Liganden miteinander verknüpft, so daß der Komplex als zentrales Strukturelement einen aus zwei Stickstoff- und zwei Chromatomen gebildeten, nahezu planaren Vierring enthält. Der

Winkel zwischen den Ebenen Cr(1)/N(3)/Cr(2) und Cr(1)/N(4)/Cr(2) beträgt 4,8°. Durch eine Cr-Cr-Bindung (mit 256,9(4) pm wohl eine Einfachbindung) wird der Vierring, in dessen Ebene auch annähernd Si(3) und Si(4) liegen, in ein bicyclisches System unterteilt. Er findet sich mit fast identischen Bindungslängen und -winkeln auch in anderen Chromverbindungen des Typs $(\text{CpL}_t\text{CrL}_b)_2$ (brückenständige Liganden $\text{L}_b = \text{NH}_2$, NO und NMe_2 ; terminale Liganden $\text{L}_t = \text{NO}$). In der folgenden Tabelle 14 werden die wichtigsten Daten dieser Komplexe denen des hier beschriebenen Komplexes $(\text{CpCr}\cdot\text{BSD})_2$ gegenübergestellt.

Tabelle 14: Vergleich wichtiger Strukturdaten von Komplexen des Typs $(\text{CpL}_t\text{CrL}_b)_2$ (l.c. 121,122,125 und 34)

	Bindungslängen (pm)					Bindungswinkel (°)	
	L_b/L'_b	Cr-Cr'	Cr-N(L_b)	Cr-N(L_t)	Cr-C _{Cp}	Cr-L _b -Cr	L _b -Cr-L' _b
$\text{trans}[\text{CpCr}(\text{NO})_2]_2$	NO/NO	261,5(1)	196,0(3)	169,0(3)	220,9(4)	86,1(1)°	93,3(1)°
$\text{trans}(\text{CpCr})_2(\text{NO})_3(\text{NH}_2)$	NO/NH ₂	265,0(4)	194(1)	165(3)	224(5)	86,4(5)°	93,1(8)°
$\text{trans}[\text{CpCr}(\text{NO})(\text{NMe}_2)]_2$	NMe ₂ /NMe ₂	267(1)	200(1)	163(2)	226(1)	84,3(5)°	85,7(5)°
$\text{cis}[\text{CpCr}(\text{NO})(\text{NMe}_2)]_2$	NMe ₂ /NMe ₂	272(1)	201(1)	165(1)	226(1)	85,0(4)°	95,1(4)°
$\text{cis}[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$	(NSiMe ₃)/ NSiMe ₃	256,9(4)	182(3) 192(2)	164(1) 165(1)	235 232	85(1)° 87(1)°	93(1)°

L_b = brückenständiger Ligand

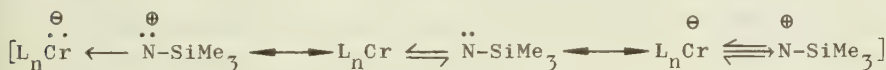
L_t = terminaler Ligand

Die Geometrie der N-Brücken, besonders der Winkel M/N/M, dürfte hauptsächlich durch die Länge der Cr-Cr-Bindung bestimmt werden. Diese ist im hier vorgestellten Komplex kürzer als in vergleichbaren Komplexen (s. obige Tabelle 14); etwas verkürzt sind auch die Abstände der brückenständigen Stickstoffatome zu den Chrom-

atomen, die Cr-C_{Cp}-Abstände sind dagegen ein wenig länger als in den zum Vergleich herangezogenen Komplexen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Nitren-Liganden elektrophilere Eigenschaften besitzen als NO- bzw. NR₂-Liganden.

Bindungsbeschreibung

Während Komplexe mit μ_2 - sowie μ_3 -NSiMe₃-Liganden bekannt und röntgenstrukturanalytisch untersucht sind (z.B. [(Cl₂TiNSiMe₃)₂]_n¹²³⁾), wurden bisher keine Komplexe mit terminalen NSiMe₃-Gruppen beschrieben¹²⁴⁾. Der sehr kleine Cr-N-Abstand dieser Gruppen in [CpCr(NSiMe₃)₂]₂ von 164 bzw. 165 pm spricht für eine Cr-N-Bindung mit über zwei hinausgehender Bindungsordnung; aus entsprechenden Bindungslängen für terminales NO wurde ebenfalls auf Bindungsordnungen größer zwei geschlossen¹²⁵⁾. Die vorliegenden Verhältnisse legen in Analogie zu Chrom-Carbin-Komplexen die Formulierung folgender Mesomerie nahe¹²⁶⁾:



Dabei kommt der rechten Grenzstruktur beachtliches Gewicht zu. Für diese Vorstellung spricht auch der recht große Cr/N/Si-Winkel von 160 bzw. 161°, der aufgrund des relativ langen Si-N-Bindungsabstandes¹²⁷⁾ (176 bzw. 177(1) pm) sicher nicht auf d_π-p_π-Bindungsbeziehung zwischen Si und N zurückzuführen ist, evtl. aber auf entsprechende Rückbindungsbeziehungen.

Die elektronischen Verhältnisse der brückenständigen N-Atome im Komplex [CpCr(NSiMe₃)₂]₂ sind wohl vergleichbar den μ_2 -N-Atomen in (CpMn·BSD)₂ (vgl. Abb. 10). Die sp²-Hybridisierung der Brücken-N-Atome erlaubt es den Metallatomen über geeignete, besetzte Orbi-

tale eine π -Bindungsbeziehung zu den unbesetzten p-Stickstoff-orbitalen herzustellen. Während aber im Mangankomplex keine weiterführende π -Bindungsbeziehung zu den Bis(trimethylsilyl)amino-gruppen möglich ist, kann im vorliegenden Fall (Substitution der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-$ durch Me_3Si -Gruppen) eine derartige Beziehung zu d-Orbitalen der Si-Atome hergestellt werden, so daß sich das π -System von den Cr- bis zu den Si-Atomen erstrecken könnte.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ weist ein scharfes Signal für die Cp-Protonen im typischen Verschiebungsbereich auf; im Silylbereich treten zwei flächengleiche Signale mit einer Verschiebungsdifferenz von etwa 30 Hz auf (s. Tabelle 10). Es ist nicht möglich, anhand vorliegender Daten die Silylsignale den terminalen bzw. brückenständigen Trimethylsilylazen-Liganden zuzuordnen.

Die isoelektronischen Komplexe $[\text{CpCr}(\text{NO})_2]_2$, $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, die dem gleichen Strukturtyp wie $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ angehören^{121,122)}, liegen in Lösung - wie die ^1H -NMR-Spektren ergeben - in einem cis-trans-Isomerengleichgewicht vor¹²²⁾. Die Aktivierungsenergie der cis-trans-Umlagerung nimmt in der Reihenfolge $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe}$ ab. Eine derartige cis-trans-Isomerie wird im beschriebenen Komplex ^1H -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Dies ist wohl in Einklang mit der verkürzten Cr-Cr-Bindungslänge.

Das Massenspektrum von $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ ergibt einen intensiven Peak für das Molekülion ($\text{M}^+ = 582$). Eine charakteristische Fragmentierung, wie sie bei anderen, in dieser Arbeit vorgestellten Komplexen aufgefunden wird (s. dazu Kapitel 2.4.), wird nicht angetroffen (so tritt z.B. kein Ion für das Monomere $\text{M}^+/2 = 291$ auf).

c. $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$

Von $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$, dem Methanolyseprodukt von $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$, liegen bisher keine strukturanalytischen Daten vor; mit Spannung sehen wir der z.Z. bearbeiteten Röntgenstrukturanalyse¹⁰²⁾ entgegen. Aus den vorliegenden IR- sowie ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind Rückschlüsse auf die Struktur nur bedingt möglich.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist zwei scharfe Signale im Flächenverhältnis 5/9 auf, die den C_5H_5 - bzw. Me_3Si -Protonen zugeordnet werden können. Die Lagen dieser Signale sind fast identisch mit den Verschiebungen des Cp- bzw. des bei tieferem Feld liegenden Me_3Si -Signals im Spektrum von $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$. Ein N-H-Signal wird nicht aufgefunden.

Im IR-Spektrum beobachtet man eine N-H-Valenzschwingung bei 3298 cm^{-1} . Der deuterierte Komplex $[\text{CpCr}(\text{ND})(\text{NSiMe}_3)]_2$ zeigt die entsprechende Schwingung $\nu_{\text{N-D}}$ bei 2439 cm^{-1} (vgl. dazu l.c. 129). Diese IR-Spektren werden in den folgenden Abbildungen einander gegenübergestellt:

Abbildung 12: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)]_2$

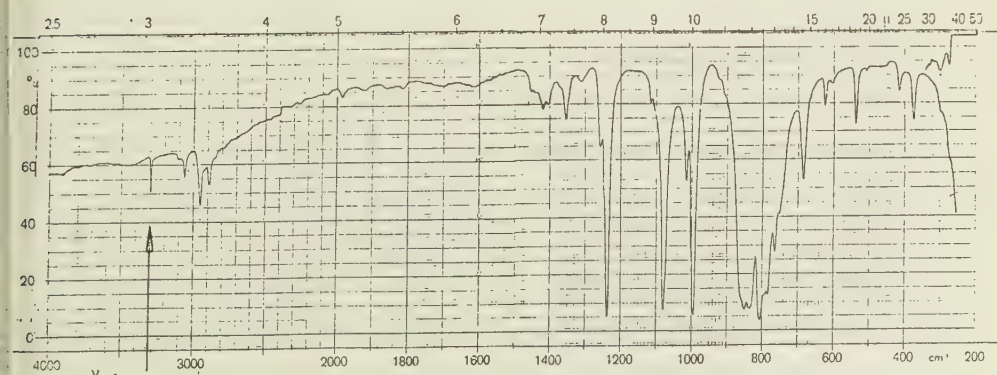
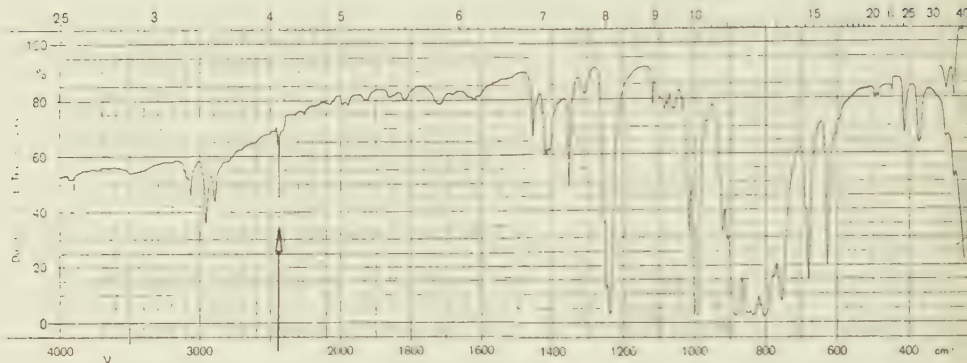
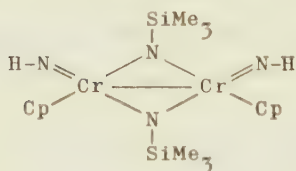


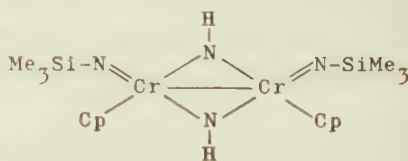
Abbildung 13: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von $[\text{CpCr}(\text{ND})(\text{NSiMe}_3)]_2$



Das IR-Spektrum spricht für das Vorliegen von N-H-Gruppen, was unter Berücksichtigung der Struktur des Komplexes $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ die folgenden Strukturen mit bisher nicht bekannten, "nackten" Nitren-Liganden nahelegt:



bzw.

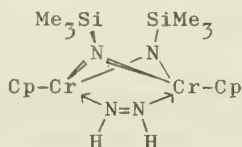


Die spektroskopischen Ergebnisse geben keinen Aufschluß darüber, ob die Trimethylsilylazen-Liganden terminal oder μ_2 -koordiniert sind. Darüber hinaus gibt es Gründe, die es möglich erscheinen lassen, daß das Methanolyseprodukt von $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ auch anders als dieses strukturiert sein könnte:

- 1) Der Komplex beraubt sich nach Substitution der Me_3Si -Gruppen durch Wasserstoffatome der d_{π} - p_{π} -Rückbindungsmöglichkeiten (s.dazu oben).

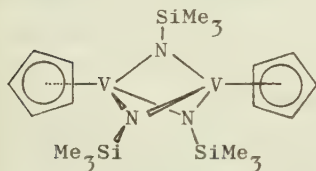
2) Im Massenspektrum des Komplexes wird eine intensive Stickstoffeliminierung aus dem Molekülion ($M^+ = 438$) beobachtet: $438 - 28 = 410$. Der Zerfallsschritt wird durch einen metastabilen Peak belegt ($m^*_{\text{gef. (ber.)}} = 384 (383,79)$). Dieser Zerfallsschritt wird bei keinem anderen in dieser Arbeit beschriebenen Komplex beobachtet. Näheres zum Massenspektrum von $[\text{CpCr}(\text{NH})(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ s. Kapitel 2.4.

Denkbar wäre dementsprechend u.a. auch die folgende Struktur mit einem brückenständigen, dihapto-koodinierten Diazen-Liganden¹³⁰:



d. $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$

Nach ^1H - sowie ^{14}N -NMR-spektroskopischen Ergebnissen ist der zweikernige Komplex $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$, ein Thermolyseprodukt von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{NSiMe}_3$, etwa folgendermaßen strukturiert:

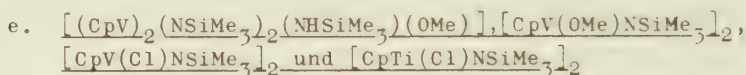


Jedes Vanadiumatom ist tetraedrisch von vier Liganden umgeben, nämlich von drei μ_2 -Trimethylsilylnitren- und einem terminalen Cyclopentadienyl-Liganden. Die Verhältnisse erinnern (unter der Annahme von N-N-Bindungsbeziehungen) an Tripeldeckerkomplexe¹⁰⁶.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Signale im Flächenverhältnis 10/27 bei 352 bzw. 11,5 Hz (in d_8 -Toluol gegen iTMS , Tieffeld), die den C_5H_5 - bzw. Me_3Si -Protonen zuzuordnen sind und die sich im jeweils typischen Lagebereich befinden. Im ^{14}N -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei 112 ppm (Tieffeld zu NaNO_3)

beobachtet. Offenbar sind also sowohl alle drei N-Atome magnetisch äquivalent, ebenso wie die C_5H_5 -Protonen der beiden Rinzliganden und die Protonen der drei Trimethylsilylnitren-Liganden.

Das Massenspektrum weist ein intensives Molekülion ($M^+ = 493$) auf. Abgesehen von einer bevorzugten CH_3 -Eliminierung aus dem Molekülion ($493 - 15 = 478$) tritt - ähnlich wie bei $[CpCr(NSiMe_3)_2]_2$! - keine typische Fragmentierung auf. Der $[M^+ - CH_3]$ -Zerfalls-schritt wird durch einen metastabilen Peak $m^*_{gef.}(ber.) = 463,6$ ($463,46$) belegt.



Die Komplexe $[(CpV)_2(NSiMe_3)_2(NHSiMe_3)(OMe)]$ bzw. $[CpV(OMe)NSiMe_3]_2$, die sich aus der teilweisen bzw. vollständigen Methanolyse von $[(CpV)_2(NSiMe_3)_3]$ ergeben, dürften in Analogie zu $[(CpV)_2(NSiMe_3)_3]$ μ_2 -koordinierte Trimethylsilylnitren-Liganden sowie terminale Cp- und MeO- bzw. Me_3SiHN -Liganden besitzen; sie könnten also vom gleichen Strukturtyp sein wie $[CpCr(NSiMe_3)_2]_2$. Eine Aussage darüber, ob die Komplexe in der cis- oder trans-Form vorliegen, kann anhand der beobachteten 1H -NMR-Verschiebungen, die die folgende Tabelle wiedergibt, nicht gemacht werden.

Tabelle 15: 1H -NMR-Spektren der Komplexe $[(CpV)_2(NSiMe_3)_2(X)(Y)]$ in d_8 -Toluol (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld)

Liganden	Komplex mit X = Y = OMe		Komplex mit X = OMe, Y = $NHSiMe_3$		Strukturvorschl.
	δ	Fl.verh.	δ	Fl.verh.	
Me_3SiN	23	9	20,5	18	
Me_3SiHN (Y)	-	-	- 2,7	9	
MeO (X)	190	3	192 ?	3	
C_5H_5	341	5	353/348	5/5	

Prinzipiell wäre auch möglich, daß sich die bei der Methanolyse von $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$ entstehenden Komplexe umlagern, und infolgedessen in den resultierenden Komplexen terminal gebundene Nitren-Liganden und μ_2 -koordinierte MeO-Gruppen vorliegen. Erst weitere Untersuchungen werden einen endgültigen Einblick in die Struktur dieser Nitrenkomplexe gewähren.

Zwei weitere Vertreter dieses Komplextyps sind die Verbindungen $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ und $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$, die auf vollkommen verschiedenen Wegen synthetisiert wurden: Die Vanadiumverbindung entsteht bei der Umsetzung von BSD mit CpVCl_3 , während die analoge Titanverbindung bei der thermolytischen Zersetzung des Hydrazidokomplexes $[\text{CpTi}(\text{Cl})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ gebildet wird. ^1H -NMR-spektroskopische Daten dieser Komplexe liegen nicht vor. Es ist zu erwarten, daß sie strukturgleich mit den oben beschriebenen Nitrenkomplexen sind. Zu den Massenspektren der Komplexe s. Kapitel 2.4.

Röntgenstrukturanalytisch untersucht¹²³⁾ wurde der orangerote, extrem luftempfindliche Komplex $[\text{Cl}_2\text{Ti}\cdot\text{NSiMe}_3]_2$; er enthält brückenbindende Trimethylsilylnitren-Liganden.

Bei den innerhalb dieses Kapitels beschriebenen Komplexen der Summenformel $[\text{CpV}(\text{X})\text{NSiMe}_3]_2$ ist eine Verwandtschaft zu den Komplexen $[\text{CpV}(\text{X})\text{BSD}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ bzw. OMe ; vgl. Kapitel 2.1.1.e.) nicht zu übersehen: Substituiert man in den Komplexen mit iso-BSD-Liganden (Aminonitren-Liganden) des Typs $[\text{CpV}(\text{X})\text{BSD}]_2$ die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppen durch Me_3Si -Gruppen, so kommt man zu den soeben vorgestellten Nitrenkomplexen des Typs $[\text{CpV}(\text{X})\text{NSiMe}_3]_2$.

Die zweikernigen Trimethylsilylnitren- sowie iso-BSD-Komplexe (iso-BSD als Bis(trimethylsilyl)aminonitren) können in der allgemeinen Summenformel $[\text{CpM}(\text{X})\text{NR}]_2$ zusammengefaßt werden. Bisher dargestellte und in dieser Arbeit beschriebene Komplexe des Typs $[\text{CpM}(\text{X})\text{NR}]_2$ sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengefaßt:

Tabelle 16: Übersicht über Komplexe des Typs $[\text{CpM}(\text{X})\text{NR}]_2$
(zur Charakterisierung s. das zit. Kapitel!)

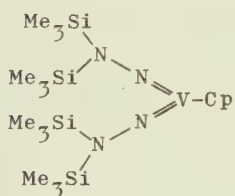
M	X	R = N(SiMe ₃) ₂	R = SiMe ₃
Ti	Cl	-	rot, Kap. 2.2.1.a.
V	Cl	zwei isomere Komplexe: rot bzw. hellbraun Kap. 2.1.1.e.	schwarz(rot) Kap. 2.2.3.e.
	OMe	hellbraun Kap. 2.1.1.e.	braunrot Kap. 2.2.3.e.
	OMe/ NHSiMe ₃	-	rot, Kap. 2.2.3.e.
Cr	NSiMe ₃	-	violett, Kap. 2.2.3.b.
	NH	-	hellgrün, Kap. 2.2.3.c.

f. $[\text{CpV}(\text{BSD})_2]$

Im Komplex $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ besitzt das Übergangsmetallatom formal eine abgeschlossene 18-Elektronenschale, wenn man voraussetzt, daß die BSD-Liganden auch hier als h^1 -iso-BSD-Liganden vorliegen und der Cyclopentadienylring pentahapto-kordiniert ist. Die Isolierung von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ in kristalliner Form ist noch nicht gelungen. (Ähnliche Kristallisationsschwierigkeiten gab es bei dem ebenfalls "elektronengesättigten" Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot \text{BSD}$, dessen Kristal-

lisation schließlich durch Animpfen mit kleinen $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ -Kristallen gelang.) Das Massenspektrum von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ weist eine sehr charakteristische Fragmentierung auf: Abgesehen vom Ion $(\text{SiMe}_3)^+$ (100 %) ist das Bruchstück $(\text{BSD})_2^+$ bei weitem am intensivsten (50 % rel. Intens.). Für den Zerfallsschritt $\text{CpV}(\text{BSD})_2^+ - \text{CpV} \longrightarrow (\text{BSD})_2^+$ ($464 - 116 = 348$) wird ein kräftiger metastabiler Peak aufgefunden: $m_{\text{gef.}}^*(\text{ber.}) = 261$ (261.00). Näheres zum massenspektroskopischen Zerfall von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ in Kapitel 2.4.

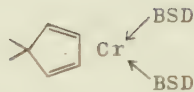
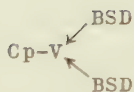
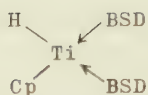
Die Fragmentierung zu $(\text{BSD})_2^+$ ist besonders interessant, bedeutet sie doch nichts anderes als die Bildung des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Kations. Tatsächlich ist ja Tetrazen¹⁸⁾ im Komplex $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ bereits vorgebildet, wenn dieser die oben beschriebene und im folgenden Bild wiedergegebene Struktur besitzt:



(Die Komplexierung des "nackten" Tetrazens N_4H_4 an Cp_2V (Versuch 47) gelang nicht: Erst oberhalb der Zersetzungstemperatur von N_4H_4 findet eine explosionsartige Reaktion - vermutlich mit den Thermolyseprodukten von N_4H_4 - statt).

g. Ausblick

In diesem Zusammenhang sei an die bereits früher beschriebenen, einkernigen und zwei BSD-Liganden koordinierenden Komplexe $[\text{CpTi}(\text{H})(\text{BSD})_2]$ sowie $[(\text{C}_5\text{H}_6)\text{Cr}(\text{BSD})_2]$ (s. Kapitel 2.2.1.a. und 2.1.1.c.) erinnert, die wohl isoelektronisch mit $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ sind, falls sie folgende Strukturen aufweisen:



In Tabelle 16 wurde ein Überblick über die bis zu diesem Zeitpunkt dargestellten, zweikernigen Komplexe des Typs $\text{Cp}_m\text{M}(\text{X})\text{NR}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) gegeben, in denen die Metallatome wohl durch entsprechende Ein- bzw. Mehrfachbindungsbeziehungen zueinander den "gesättigten" Zustand erreichen. Eine kurze Zusammenstellung der bereits synthetisierten und noch zu synthetisierenden einkernigen h^1 -iso-BSD-Komplextypen gibt die folgende Tabelle 17 wieder. Als Vertreter der jeweiligen Komplextypen ($\text{Cp}_m\text{M} \cdot \text{BSD}_n$) ($m = 0$ bis 2 ; $n = 0$ bis 3) werden die Komplexe angegeben, in denen das Metallatom die Edelgaselektronenkonfiguration erreicht, also "gesättigt" ist. Mit h^1 -iso-BSD als 4- und h^5 -Cp als 5-Elektronendonator erhält man somit isoelektronische Komplexe, wenn man beim Übergang zur nächsthöheren Gruppe innerhalb einer Übergangsmetallreihe einen Cp- durch einen iso-BSD-Liganden ersetzt.

Tabelle 17: Dargestellte und hypothetische, einkernige, h^1 -iso-BSD-Komplextypen ($\text{Cp}_m\text{M} \cdot \text{BSD}_n$)

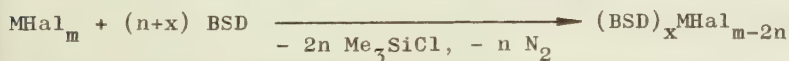
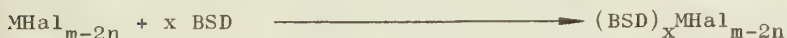
Nebengruppe	(IV)	(V)	(VI)
	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BSD})$	$\text{CpV}(\text{BSD})_2$	" $\text{Cr}(\text{BSD})_3$ "
Nebengruppe	(VIIIa)	(VIIIb)	(VIIIc)
	Cp_2Fe	" $\text{CpCo}(\text{BSD})$ " vgl. dazu $(\text{CpMn} \cdot \text{BSD})_2$	" $\text{Ni}(\text{BSD})_2$ " vgl. dazu $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$

2.3. Reaktion von BSD mit Übergangsmetallhalogeniden

Die Reaktion des Azosilans $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ (BSD) mit Hauptgruppenelementhalogeniden wurde von G. Schwenk untersucht³⁾. Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen nach (E = Hauptgruppenelement)



unter Reduktion der Elementhalogenide. Einen prinzipiell ähnlichen Reaktionsverlauf erwarteten wir bei der Umsetzung von Übergangsmetallhalogeniden mit BSD (E = Nebengruppenelement). Darüber hinaus könnten jedoch die nach der Reduktion der Übergangsmetallhalogenide gebildeten reaktiven Metallhalogenide bzw. Metalle "in statu nascendi" in der Lage sein, den Elektronendonator BSD zu komplexieren (M = Nebengruppenmetall):



Während mit den Hauptgruppenelementhalogeniden nur in Ausnahmefällen labile "Komplexe" (etwa mit SiF_4) entstehen, sollte nach den Erfahrungen mit Metallocen/BSD- bzw. Cyclopentadienylmetallchlorid/BSD-Umsetzungen die Bildung stabiler $(\text{BSD})_x \text{MHal}_{m-2n}$ -Komplexe wahrscheinlicher sein (vgl. hierzu etwa die Komplexe $\text{Ni}(\text{BSD})_2$ und $\text{Cr}(\text{BSD})_3$ in Tabelle 17 sowie den Komplex $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$ in Kapitel 2.2.1.c. und nachfolgend).

Umgesetzt wurde BSD mit den folgenden Übergangsmetall-halogeniden (bevorzugt -chloriden):

TiCl ₄	VCl ₃	CrCl ₃	MnCl ₂		FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂		CuCl ₂	ZnCl ₂
l.c.4					FeCl ₂				CuCl	CdCl ₂
									CuBr	HgCl ₂
									CuJ	
									AgCl	

Eingehender untersucht wurden die Reaktionen mit den Eisenhalogeniden und den Halogeniden der Kupfer- sowie Zinkgruppe.

2.3.1. Umsetzungen von BSD mit Halogeniden der Kupfergruppe

Mit Kupfer(I)-halogeniden bilden viele Azoverbindungen $R-N=N-R'$ ($R, R' = \text{Organyl, H}$) stabile Komplexe: So war es gerade Kupfer(I)-chlorid, mit dem erstmals (1925) die Komplexierung von Azoverbindungen⁸⁴⁾ gelang; auch die Komplexierung und zugleich Stabilisierung des Azogrundkörpers N_2H_2 erfolgte erstmals (1971) mit CuCl als Komplexpartner⁹¹⁾. (Weitere Komplexe von Azoverbindungen mit Kupferhalogeniden vgl. l.c. 38, 95 und 54.)

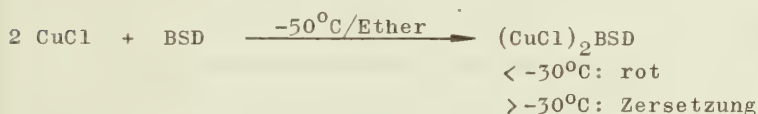
Die mit den anorganischen Resten $SiMe_3$ substituierte Azoverbindung Bis(trimethylsilyl)diazon BSD bildet nach unseren Ergebnissen ebenfalls Komplexverbindungen mit den Kupfer(I)-halogeniden¹⁶⁾. Demgegenüber wurde bei der Umsetzung mit AgCl keine BSD-Komplexbildung beobachtet. Überschüssiges BSD setzt sich bei $-40^\circ C$ mit AgCl rasch und quantitativ gemäß



in einer Redoxreaktion zu elementarem Silber, Stickstoff und Trimethylchlorsilan (Versuch 77) um.

a. Bildung von $[(\text{CuHal})_2\text{BSD}]_n$ und $[\text{CuHal}\cdot\text{BSD}]_n$
(Hal = Cl, Br, J)

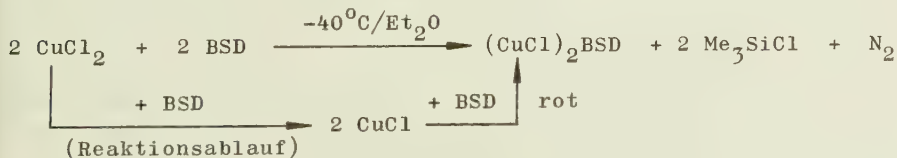
Setzt man zwei Moläquivalente CuCl, suspendiert in Ether, bei -50°C mit einem Äquivalent BSD um (Versuch 67), so bildet sich in einer langsam ablaufenden Reaktion (unter Farbänderung von Blau (BSD) über Grün, Gelb nach Rot bei gleichzeitiger Auflösung von CuCl) ein roter, thermolabiler Komplex der Summenformel $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$, der quantitativ und pulverförmig aus dem Reaktionsgemisch ausfällt:



Zur Charakterisierung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ s. Kapitel 2.3.1.b.

(Setzt man zur Darstellung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ nur einen geringfügigen Überschuß an BSD ein, so kann der rote Komplex nicht gefaßt werden, da er von überschüssigem BSD zerstört wird. Ein großer Überschuß BSD führt neben N_2 , Me_3SiCl und elementarem Cu zu einer bisher nicht isolierbaren und nicht identifizierten violetten, sehr luftempfindlichen Verbindung.)

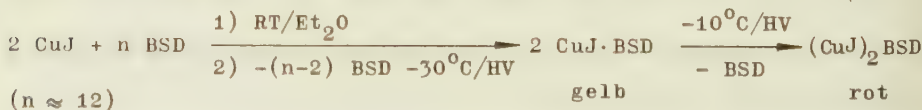
$(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ entsteht auch aus CuCl_2 und einer äquimolaren Menge BSD bei -40°C (Versuch 68):



CuBr bildet mit BSD analog CuCl bei -30° bis -20°C unter Farbwechsel blau $\rightarrow$ grün $\rightarrow$ gelb $\rightarrow$ rot einen roten, thermolabilen, pulver-

förmigen Komplex $(\text{CuBr})_2\text{BSD}$. Zur Charakterisierung von $(\text{CuBr})_2\text{BSD}$ s.Kapitel 2.3.1.b.

CuJ kann nicht direkt mit BSD zu $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ vereinigt werden (Versuch 71), da bei der Bildungstemperatur (0°C) von $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ bereits die Thermolyse des Komplexes einsetzt. Die Synthese von $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ gelingt aber über den Umweg eines weiteren BSD-Kupferhalogenidkomplexes: Man setzt CuJ bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß mit überschüssigem BSD (Versuch 72 a) um und rührt gerade so lange, bis das gesamte CuJ in Lösung gegangen ist und ein homogenes, grüngelbes Reaktionsgemisch vorliegt. Nach vollständigem Abkondensieren des Lösungsmittels sowie des überschüssigen BSD's bei -20 bis -30°C bleibt ein zitronengelbes, extrem luft- und thermolyseempfindliches Pulver der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ zurück. Der Komplex zersetzt sich bei Temperaturen über -20°C unkontrolliert zu Cu, Me_3SiJ , N_2 und den bekannten BSD-Thermolyseprodukten. Führt man die Thermolyse kontrolliert bei -10°C am "ziehenden" Hochvakuum durch, so verliert er ein halbes Äquivalent BSD unter Bildung des roten Komplexes $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$, (Versuch 72 b):



Zur Charakterisierung von $(\text{CuJ} \cdot \text{BSD})$ und $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ s.Kapitel 2.3.1.b.

Die $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ entsprechenden, gelben Komplexe $\text{CuCl} \cdot \text{BSD}$ bzw. $\text{CuBr} \cdot \text{BSD}$ können nicht in Ether synthetisiert werden, da sich in diesem Falle bereits teilweise $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ bildet. Demgegenüber fallen sie in Pentan nach Umsetzung äquimolarer Mengen BSD und CuCl bzw. CuBr

bei -78°C bzw. -50°C quantitativ in voluminöser Form aus (Versuch 73). Wie $\text{CuJ}\cdot\text{BSD}$ sind sie extrem luftempfindlich (explosionsartige Reaktion!) und zersetzen sich bereits bei -60 bis -70°C bzw. bei -40 bis -30°C , ($\text{CuJ}\cdot\text{BSD} > -20^{\circ}\text{C}$).

Ihre Überführung in die entsprechenden Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ ist nicht möglich: Das bei der Thermolyse von $\text{CuHal}\cdot\text{BSD}$ freiwerdende BSD kann nicht rasch genug im Hochvakuum entfernt werden und führt zur vollständigen Zersetzung der Komplexe. Zur Charakterisierung der Verbindungen $\text{CuCl}\cdot\text{BSD}$ sowie $\text{CuBr}\cdot\text{BSD}$ s. Kapitel 2.3.1.b.

b. Charakterisierung der Komplexe $\text{CuHal}\cdot\text{BSD}$ und $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$
(Hal = Cl, Br, J)

Einige Daten der Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ (Hal = Cl, Br, J) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 18: Einige Daten der Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$, (Hal = Cl, Br, J)

	$(\text{CuCl})_2\text{BSD}$	$(\text{CuBr})_2\text{BSD}$	$(\text{CuJ})_2\text{BSD}$
<u>Darstellung</u>			
Versuch:	67, 68	69	72 b
Bildungstemp. ($\text{CuHal} + \text{BSD}$):	-50 bis -60°C	-30 bis -40°C	nicht auf direktem Weg darstellbar
<u>Physikal. Eig.</u>			
Farbe:	rotes Pulver	rotes Pulver	rotes Pulver
Löslichkeit:	unlöslich in Ether, THF, Dioxan, Benzol, Pentan u.ä. Zersetzung in CH_2Cl_2 , CH_3CN , Pyridin und DMSO		
<u>Chem. Eig.</u>			
Thermolysetemp.:	ab -30°C	ab -10°C	ab 0°C
Luftbeständigk.:	oxidationsempfindlich		

Die Struktur der Komplexe ist bisher unbekannt. 1959 bestimmten Brown und Dunitz⁹⁵⁾ die Struktur des lange bekannten Komplexes

$[(\text{CuCl})_2(\text{H}_3\text{C-N=N-CH}_3)]^{84}$). Hiernach liegt folgende hochpolymere Netzstruktur vor:

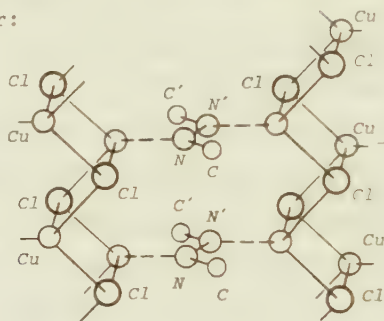


Abbildung 14: Struktur von $[(\text{CuCl})_2(\text{H}_3\text{C-N=N-CH}_3)]_n$

Die Kupferchloridketten werden im Komplex durch die Azomethan-Stickstoffatome miteinander verbrückt. Es wird angenommen, daß die Bindungen zwischen den Kupfer- und Stickstoffatomen über die freien Elektronenpaare der Azostickstoffatome zustandekommen. Der N-N-Abstand beträgt $1,26 \pm 0,04 \text{ \AA}$ (im freien Azomethan beträgt dieser Abstand $1,24 \text{ \AA}$); der Cu-N-Abstand mißt $1,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Ähnlich dem Azomethan-Komplex dürften die Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ strukturiert sein; wobei BSD also in nicht-isomerisierter Form als μ_2 -Brückenligand vorliegen würde. Die im Vergleich zu den Methylgruppen des Azomethan-Komplexes großen Trimethylsilylgruppen der BSD-Komplexe könnten allerdings einen nicht unerheblichen sterischen Einfluß auf die Struktur ausüben.

Für eine polymere, vernetzte Struktur der BSD-Komplexe spricht die außerordentliche Unlöslichkeit der Komplexe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, was eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht zuläßt.

Zur Struktur der zitronengelben Komplexe CuHal·BSD liegen ebenfalls keine Untersuchungen vor. Ihre außerordentliche Luftempfindlichkeit (explosionsartige Reaktion!) und zudem große Thermolabilität erschweren ihre Charakterisierung; darüber hinaus sind auch diese Komplexe schwer löslich (beim Lösungsversuch mit Ether zersetzen sie sich alsbald - auch bei -78°C - in die BSD-ärmeren Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$). Denkbar wäre etwa folgende Struktur:

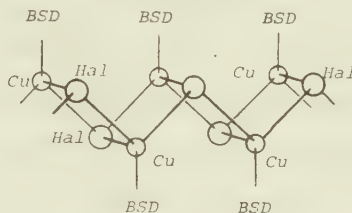


Abbildung 15: Denkbare Struktur von $\text{CuHal}\cdot\text{BSD}$, ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Einige Daten der Komplexe $\text{CuHal}\cdot\text{BSD}$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 19: Einige Daten der Komplexe $\text{CuHal}\cdot\text{BSD}$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$

	$\text{CuCl}\cdot\text{BSD}$	$\text{CuBr}\cdot\text{BSD}$	$\text{CuJ}\cdot\text{BSD}$
Darstellung nach Versuch	73	73	72 a
Farbe, Form	zitronengelb, pulverförmig		
Zersetzungsp.	-60°C	-40°C	-20°C
	extrem luftempfindlich		

Zum ^1H -NMR-Spektrum von BSD mit verschiedenmolarem Zusatz von CuJ
s. Versuch 72 c.

c. Thermolyse der Komplexe (CuHal)₂BSD

Auffallend ist die Thermolabilität der Komplexe (CuHal)₂BSD (im Vergleich zu den analogen Komplexen organischer Azoverbindungen³⁸⁾); sie nimmt in Richtung Chlorid- > Bromid- > Jodid-Komplex ab.

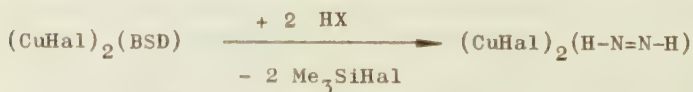
Die Komplexe (CuCl)₂BSD und (CuBr)₂BSD zersetzen sich (suspendiert in Ether oder auch ohne Lsm.; Versuche 70 a-e) gemäß



bei Temperaturen, die nur wenig über dem massenspektrometrisch bestimmten Zersetzungspunkt liegen, vollständig in elementares Kupfer, Trimethylhalogensilan und Stickstoff. Bringt man die Komplexe zur Zersetzung sehr rasch auf Raumtemperatur, so verläuft die Thermolysereaktion uneinheitlicher: Neben Cu, Me₃SiHal und N₂ bilden sich dann auch untergeordnet Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin sowie Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen und Kupfer(I)-chlorid.

d. Protolyse der Komplexe (CuHal)₂BSD

Auch die Komplexe (CuHal)₂BSD wurden unter der Zielsetzung, einen Diazenkomplex durch protolytische Abspaltung der Me₃Si-Gruppen zu synthetisieren, mit Methanol und etherischer Salzsäure umgesetzt:



(CuCl)₂BSD reagiert unterhalb -30°C (der Zersetzungstemp. des Komplexes) nicht mit Methanol (Versuch 74). Mit etherischer HCl (Versuch 75) setzt die Reaktion dagegen bereits in der Kälte unter Farbumschlag der Suspension nach Braun und unter Stickstoffentwicklung ein. Beim Auftauen auf Raumtemperatur entfärbt sich

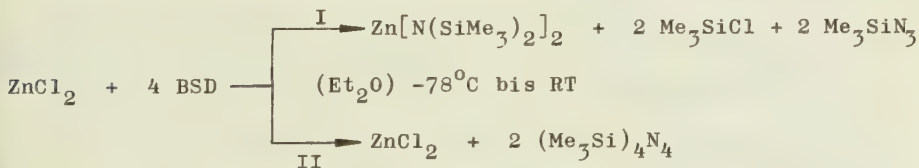
die Suspension und es entwickelt sich nochmals Stickstoff (insgesamt ca. 40 %). Isoliert wird schließlich ein farbloses Pulver, das 3,36 % Stickstoff und nur 0,22 % Wasserstoff enthält (wohl vor allem CuCl).

Ein farbloses, pulverförmiges Produkt resultiert auch aus der Umsetzung (Versuch 76) von Methanol mit dem rotbraunen, homogenen (dekantierten) Reaktionsgemisch, das sich bei der Darstellung des Komplexes $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ ergibt, kurz bevor das rote Pulver ausfällt. Das farblose Produkt weist einen Stickstoffgehalt von 10.49 %, einen Wasserstoffgehalt von 2,17 % auf (Hydrazin-komplex ?).

2.3.2. Umsetzungen von BSD mit den Halogeniden der Zinkgruppe

a. Umsetzung von BSD mit ZnCl_2

ZnCl_2 setzt sich mit vier Moläquivalenten BSD in Ether bei -78°C bis RT in komplizierter und unerwarteter Weise um (Versuch 78 a). So entstehen Me_3SiCl , Me_3SiN_3 , $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und untergeordnet auch $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ gemäß den folgenden Summengleichungen I und II:



Darüber hinaus wurde gefunden, daß sich das Reaktionsprodukt $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit noch vorhandenem ZnCl_2 (aus Reaktion II) nach



zu einem farblosen, pulverförmigen, in Ether schwer löslichen 1:3-Addukt vereinigt.

Die folgende Tabelle gibt im einzelnen Aufschluß über die Produktausbeuten der ZnCl_2 /BSD-Umsetzungen (in den Molverhältnissen 1/4 und 1/2) unter veränderten Reaktionsbedingungen:

Tabelle 20: Produktausbeuten der Reaktion von ZnCl_2 mit n BSD (n = 2 und 4)

Edukte (mmol)		Reaktion	Produkte (mmol) (Si = SiMe ₃)					
BSD	ZnCl ₂		SiCl	SiN ₃	Zn(NSi ₂) ₂	Zn(NSi ₂) ₂ · 3 ZnCl ₂	Si ₄ N ₄	N ₂
24,0	6,0	a)	9,7	9,7	3,3	0,6	1,7 ($\hat{=}$ 14 % Weg II)	0,96 (NR)
				(= $\hat{=}$ 81 % Weg I)				
21,4	5,5	b)	7,5	7,5	2,4	0,6	2,9 ($\hat{=}$ 28 % Weg II)	1,32 (NR)
				(= $\hat{=}$ 71 % Weg I)				
15,0	7,5	a)	6,7	6,7	1,3	0,3	0,0	0,73 (NR)
				(= $\hat{=}$ 89 % Weg I)				

a) langsames Auftauen von -78°C auf RT

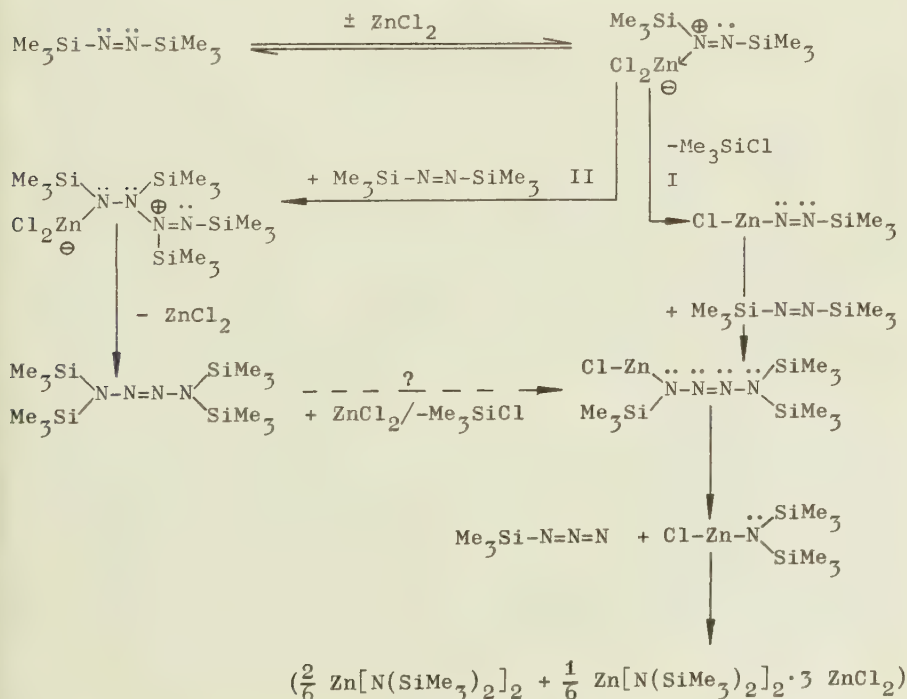
b) rasches Auftauen von -78°C auf RT

Wie die Tabelle zeigt, schwanken die Ausbeuten an $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (Reaktionsweg II) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zwischen 0 und annähernd 30 %. Hohe $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Ausbeuten ergeben sich, wenn man die Umsetzung von ZnCl_2 mit BSD nicht in Diethylether, sondern in Pentan durchführt: Achtstündige Reaktion bei -10°C von einem Äquivalent ZnCl_2 mit sechs Moläquivalenten BSD in Pentan führt zu 55 % $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (Reaktionsweg II) und nur zu 7 % (über Reaktionsweg I) zu Me_3SiN_3 , Me_3SiCl , $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 3 \text{ ZnCl}_2$. Darüber hinaus beobachtet man 38 % BSD-Thermolyseprodukte (N₂,

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ (Versuch 79).

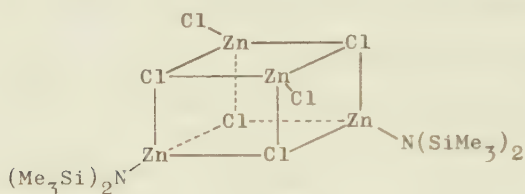
Sowohl der Reaktionsweg I wie auch II dürfte über eine einleitende Komplexierung von BSD ablaufen; der gebildete, offenbar labile Komplex $\text{BSD} \cdot \text{ZnCl}_2$ kann dann entweder von einem weiteren BSD-Molekül am komplexierten BSD angegriffen werden (Reaktionsweg II), oder aber es folgt die Abspaltung von Trimethylchlorsilan (Reaktionsweg I) unter Bildung eines offensichtlich wenig stabilen Diazenidokomplexes $\text{Me}_3\text{Si-N=N-Zn-Cl}$.

Möglicher Reaktionsweg (entsprechende Zwischenprodukte sind bei der Reaktion von BSD mit SiF_4 faßbar):



Zink-bis(trimethylsilyl)amid $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ist bereits bekannt: Erstmals wurde die Verbindung von H. Bürger ³⁵⁾ durch Umsetzung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ZnCl_2 dargestellt.

Die Additionsverbindung aus $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und drei Äquivalen-



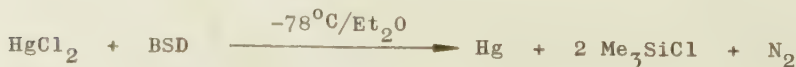
ten ZnCl_2

$[\text{Zn}_4\text{Cl}_6\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4]$ wurde nicht näher untersucht; sie könnte etwa die nebenstehende Struktur besitzen.

b. Umsetzung von BSD mit CdCl_2 und HgCl_2

CdCl_2 setzt sich nur sehr langsam bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge BSD in Ether um. Deshalb werden vor allem die BSD-Thermolyseprodukte gebildet (Versuch 80). Daneben beobachtet man untergeordnet auch die Bildung von Me_3SiCl , Me_3SiN_3 , TST (mehr als bei der BSD-Thermolyse entsteht) und die Bildung eines nicht identifizierten Produktes (wohl $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; ähnliche ^1H -NMR-Verschiebung wie die analoge Zinkverbindung).

Mit HgCl_2 reagiert BSD (wie mit AgCl) in Ether bereits bei -78°C rasch und vollständig unter Stickstoffentwicklung, Bildung von elementarem Quecksilber und der entsprechenden Menge Trimethyl-chlorsilan (Versuch 81) nach:



2.3.3. Umsetzung von BSD mit Metallhalogeniden MCl_n der IV. bis VIII. Nebengruppe ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)

Wurde bei den bisher durchgeführten Umsetzungen von BSD mit Hauptgruppenmetall⁵⁾ - bzw. Übergangsmetallhalogeniden vor allem Redoxreaktion nach



aufgefunden (auch die roten Komplexe $(CuHal)_2BSD$ zersetzen sich entsprechend), daneben - in wenigen Fällen - Dimerisierungsreaktionen von BSD zu $(Me_3Si)_4N_4$ unter intermediärer Komplexbildung mit den lewissauren Metallhalogeniden, so erwarteten wir bei der Umsetzung von BSD mit VCl_3 , $CrCl_3$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ (Versuche 82-87) nach erfolgter Reduktion zu Metallhalogeniden niedriger Oxidationsstufe bzw. zu den nullwertigen Metallen ("statu nascendi") die Komplexbildung von BSD durch diese reaktiven Komplexpartner. Vor allem die Komplexe $Cr(BSD)_3$ und $Ni(BSD)_2$ könnten stabil sein, wenn BSD in der iso-Form komplexiert wird (Edelgaselektronenschale für Ni bzw. Cr). Erste Hinweise für die Existenz derartiger "reiner" BSD-Komplexe lieferte die Umsetzung von $FeCl_3$ bzw. $FeCl_2$ (sowie $CpFeCl_2$; s. Kapitel 2.2.1.c.) mit BSD: Als Reaktionsprodukt wurde massenspektroskopisch ein Komplex der Zusammensetzung $[Fe(BSD)_2]_2$ gesichert.

$FeCl_3$ reagiert bereits bei $-78^\circ C$ spontan und exotherm mit überschüssigem BSD in Ether. Neben den Reaktionsprodukten N_2 sowie Me_3SiCl (s. die folgende Tabelle) entsteht ein dunkelbraunes Öl, das im MS einen Molekülpeak für $[Fe(BSD)_2]_2$ ($M^+ = 808$) aufweist. Die Isolierung dieses Komplexes ist bisher noch nicht gelungen.

Tabelle 21: Ausbeuten an Me_3SiCl und N_2 aus der Reaktion von FeCl_3 mit n BSD ($n = 1,5; 4,5$)

Edukte		Produkte	
mmol FeCl_3 (Molverhältnis)	mmol BSD	mmol N_2 (% Ausbeute)	mmol Me_3SiCl (% Ausbeute)
0,94 (1)	4,24 (4,5)	1,95 (207)	2,7 (95)
2,91 (1)	13,0 (4,5)	7,09 (243)	8,35 (96)
4,38 (1)	6,5 (1,5)	4,60 (105)	8,0 (61)

Die Reaktion könnte etwa nach der folgenden Summengleichung ablaufen:



Daß mehr Stickstoff entsteht als nach dieser Gleichung zu erwarten wäre, ist wohl - ähnlich, wie bei der $\text{CpFeCl}_2/\text{BSD}$ -Umsetzung - auf eine Reaktion von BSD mit $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$ zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.2.1.c.).

FeCl_2 reagiert analog FeCl_3 mit BSD (entsprechend geringere Ausbeuten an N_2 sowie Me_3SiCl).

NiCl_2 und MnCl_2 setzen sich bei Raumtemperatur in Ether mit BSD nur sehr langsam um, so daß vor allem BSD-Thermolyseprodukte aufgefunden werden. Sehr rasch setzen sich dagegen VCl_3 , CrCl_3 und CoCl_2 mit überschüssigem BSD bereits in der Kälte um. In allen Fällen bilden sich N_2 , Me_3SiCl und im Rückstand braune, ölige Produkte, die noch eingehend untersucht werden sollen.

2.4. Massenspektren einiger BSD-Komplexe

Vorbemerkung

Die nachfolgenden Schemata geben den massenspektrometrischen Zerfall einiger einkerniger sowie zweikerniger iso-BSD- bzw. Trimethylsilylazenkomplexe wieder. Sie sind weitgehend so gezeichnet, daß sich analoge oder identische Bruchstücke ähnlicher oder isomerer Komplexe an gleichen Stellen befinden, so daß Ähnlichkeiten bzw. Abweichungen im Zerfall leicht zu erkennen sind.

Als gesichert können selbstverständlich nur die Zerfallsschritte gelten, für die auch metastabile Peaks (gekennzeichnet durch: *) aufgefunden werden. Die Fragmentionen, über deren Struktur trotz der verwendeten Schreibweise keine Aussage gemacht wird (Summenformeln!), können auch auf anderen als den aufgezeigten Wegen gebildet werden, beispielsweise direkt aus dem Molekülion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde jedoch darauf verzichtet, sämtliche möglichen Zerfallswege anzugeben.

Kursiv gedruckt sind:

- 1) die austretenden Neutralteile beim "Zerfallspfeil" (ebenfalls keine Aussage über deren Struktur, sondern Summenformeln! So dürfte beispielsweise als Neutralteil austretendes $\text{ClN}_2\text{SiMe}_3$ nicht stabil sein und seinerseits in N_2 und Me_3SiCl zerfallen) und
- 2) die relative Häufigkeit (%) des jeweiligen Ions in der rechten unteren Ecke eines jeden "Kästchens". Besonders häufige Ionen werden durch dickere Umrahmung hervorgehoben.

Nicht wiedergegeben werden:

- 1) doppelt ionisierte Molekülionen bzw. Bruchstücke, da diese in allen Fällen nur eine sehr geringe Intensität aufweisen (<2%),

- 2) Bruchstücke unterhalb der Masse 73 (SiMe_3^+), wie z.B. Zerfallsprodukte von SiMe_3^+ (62) oder auch von CpTi^+ und CpV^+ ,
- 3) Bruchstücke 3%, soweit sie für den weiteren Zerfall nicht von Bedeutung sind, und
- 4) Bruchstücke von BSD^+ (174), wie z.B. Me_5Si_2^+ (131) o.ä.

Einige Charakteristika des Zerfalls von BSD-Komplexen

a. Einkernige Komplexe

Aufgezeigt werden die Zerfallsschemata von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$, $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ sowie von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$. Den Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}\cdot\text{BSD}$ ($\text{M} = \text{Ti u. V}$) sind die folgenden Charakteristika gemeinsam:

- 1) intensive Molekülionen (M^+),
- 2) bevorzugte Abspaltung des BSD-Liganden als Neutralteil und Bildung der sehr intensiven Komplexionen Cp_2M^+ bzw. CpM^+ und
- 3) Bildung der Ionen $\text{CpM}\cdot\text{BSD}^+$ (mit anschließender mehrmaliger Abstraktion von Me^+), $\text{Cp}_2\text{MSiMe}_3^+$ (mit anschließender mehrmaliger Wasserstoffeliminierung) und CpMSiMe_3^+ .

Der wesentliche Fragmentierungsunterschied besteht darin, daß im Falle des Zerfalls der Vanadiumverbindung das Ion BSD^+ (mit seinen Fragmenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2^+$ sowie Me_5Si_2^+ ; vgl. Literaturzitat 62) gebildet wird, nicht aber beim Zerfall von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$.

Die Ionen CpV^+ , $\text{CpV}\cdot\text{BSD}^+$ und CpVSiMe_3^+ treten auch beim Zerfall von $\text{CpV}(\text{BSD})_2$ auf; der wichtigste Fragmentierungsschritt ist hier jedoch die Eliminierung von CpV^+ und die Bildung des sehr intensiven Ions $(\text{BSD})_2^+$, also einem Ion, das die Zusammensetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen aufweist.

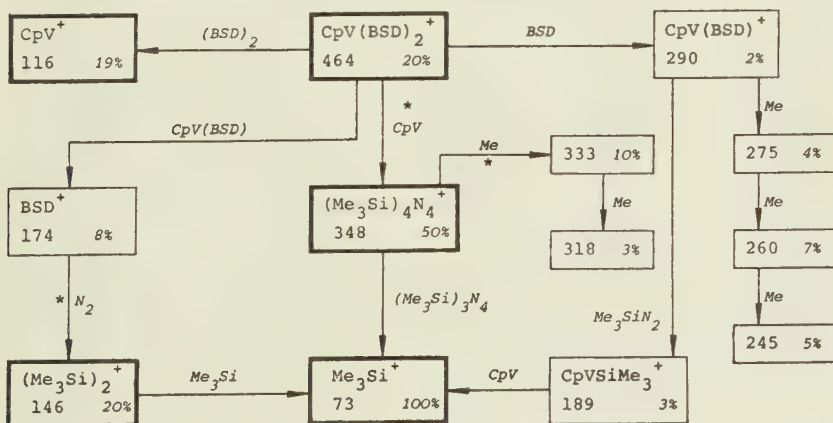
b. Zweikernige Komplexe

Den dimeren Komplexen $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$, $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$, (rotes sowie hellbraunes Isomer) und $[\text{CpMn}\cdot\text{BSD}]_2$ sind die folgenden massenspektro-

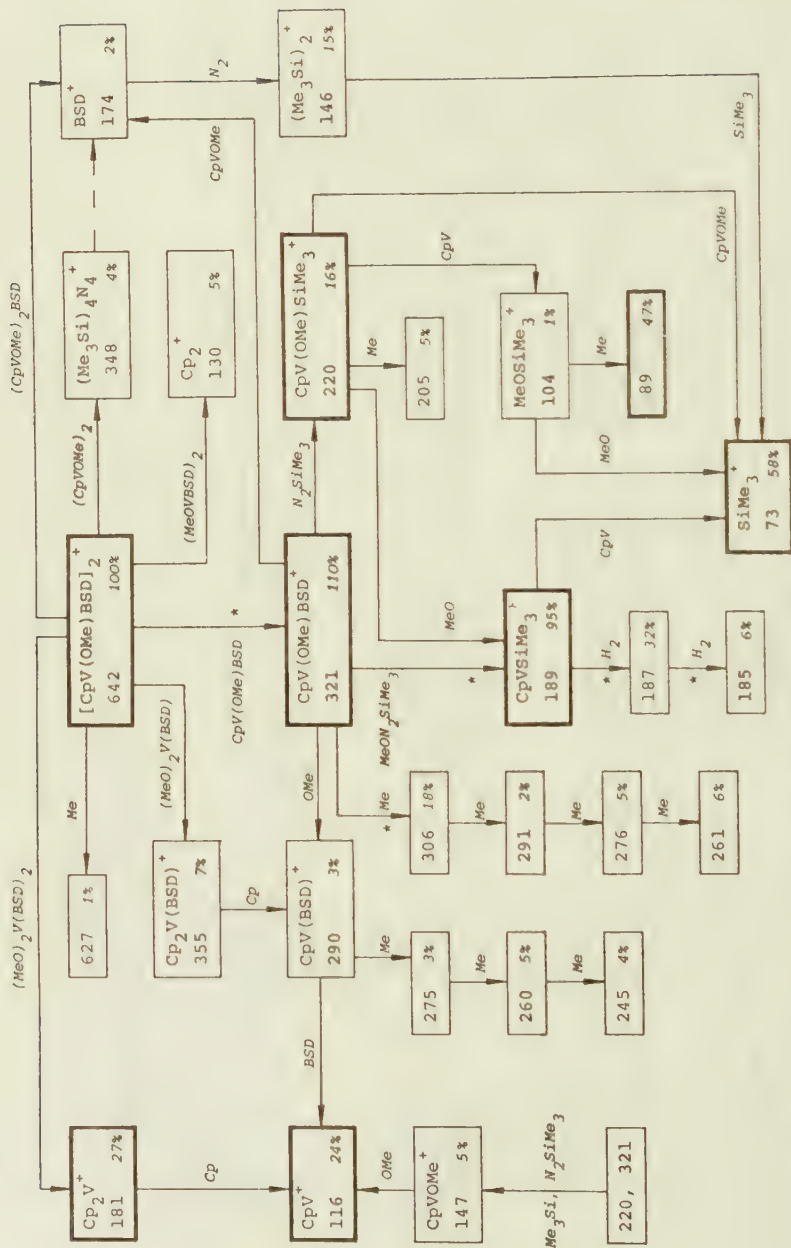
metrischen Eigenschaften gemeinsam:

- 1) intensive Molekülionen (M^+),
- 2) bevorzugte Fragmentierung in das monomere Ion bzw. Neutralteil
- 3) und die Bildung von Ionen, wie sie auch beim Zerfall o.a. einkerniger Komplexe entstehen.

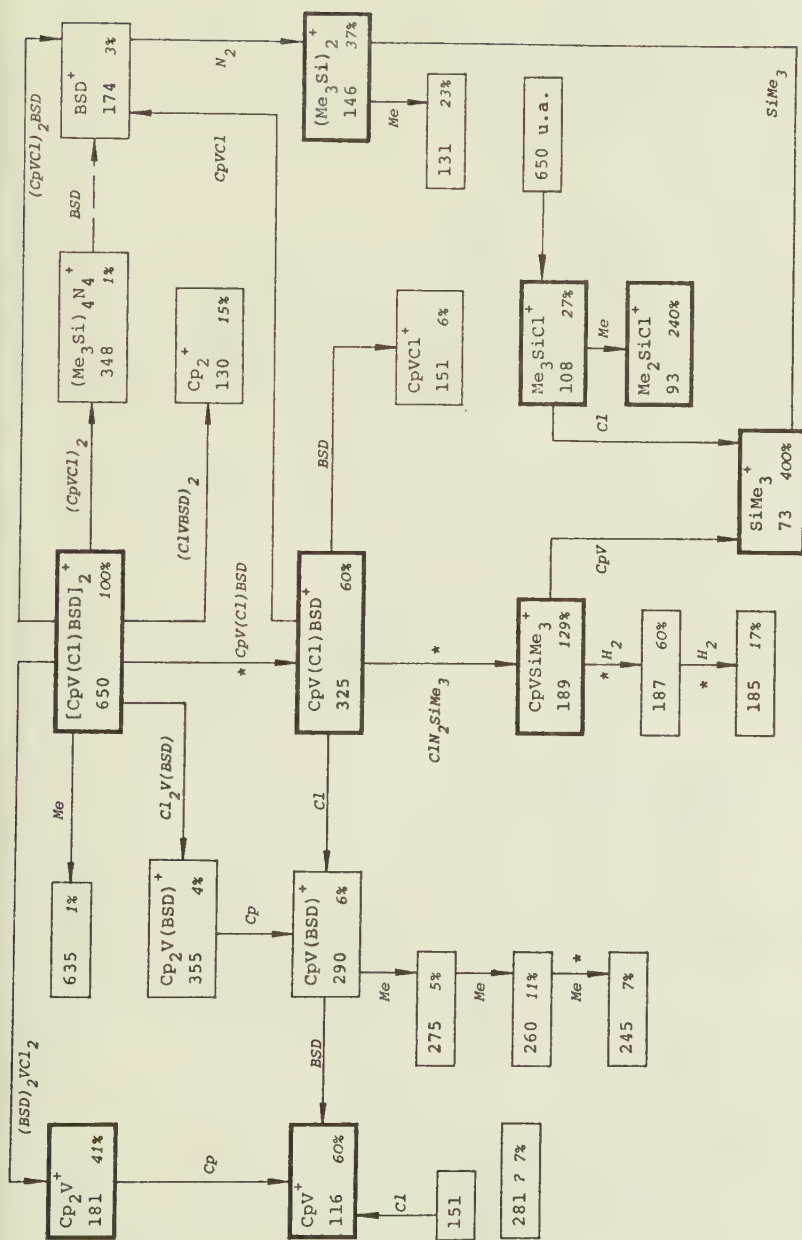
Im Anhang (Teil D) werden die Zerfallsschemata einiger Trimethylsilylazen-Komplexe (einkernig sowie zweikernig) einander gegenübergestellt. Es fällt auf, daß die zweikernigen Azenkomplexe im Gegensatz zu den zweikernigen BSD-Komplexen nicht zu den einkernigen (monomeren) Ionen bzw. Neutralteilen fragmentieren, sondern einen grundsätzlich anderen Abbau aufweisen (vgl. dazu Kap.2.2.2).



Schema 2: Massenspektrometrischer Zerfall von $CpV(BSD)_2$
(Für metastabile Peaks (m^*) s.Seite 194)



Schema 5: Massenspektrometrischer Zerfall von $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$
(Für metastabile Peaks (m^*) sowie für das Isotopenmuster des Molekulations (M^+) s. Seite 181)



Schema 6: Massenspektrometrischer Zerfall von rotem $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$ (Für metastabile Peaks (m^*) und für das Isotopenmuster des Moleküllions (M^+) s. Seite 188–189)

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1 Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden unter striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Der Apparat, bestehend aus einem System von vier Arbeits- und zwei Schutzfallen, waren eine Ölpumpe, eine Quecksilberdiffusionspumpe und eine modifizierte Töplerpumpe vorgeschaltet.

Das Schutzgas Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupferkatalysator geschickt und anschließend zur Trocknung durch Glastürme geleitet, die mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren.

Die meisten Umsetzungen wurden in einem Glasgabelgerät wie folgt durchgeführt: die beiden Eduktlösungen wurden in zwei Kolben vorgelegt, die sich an dem schwenkbaren Gabelstück befanden, das seinerseits mit einer Arbeitsfalle der Glasapparatur verbunden war. Nach Abkühlen der Kolbeninhalte auf -196°C wurde das gesamte System am HV evakuiert und dann abgeschlossen. Nun erwärmte man die beiden Lösungen auf die gewünschte Temperatur und vereinigte sie durch Schwenken des Gabelgerätes unter gleichzeitigem Rühren (Magnetrührer). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -196°C gekühlt und freigesetztes Gas (N_2 , H_2 u.a.) mit der vorgeschalteten Töplerpumpe bestimmt.

Umsetzungen im Glasbombenrohr wurden in ganz analoger Weise durchgeführt: nach Vereinigung der Reaktionspartner wurde auf -196°C

gekühlt, am HV evakuiert, abgeschmolzen und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Bombenrohr erneut auf -196°C gekühlt und mit einer Arbeitsfalle verbunden; freigesetztes Gas konnte nun getöplert werden.

Im Anschluß daran wurde im allgemeinen bei RT im HV Flüchtiges in die angeschlossene, auf -196°C gekühlte Arbeitsfalle kondensiert. Häufig gebildetes Me_3SiCl wurde im Kondensat (nach Hydrolyse mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge und Entfernen der organischen Phase) durch argentometrische Chloridtitration²⁸⁾ bestimmt. Im übrigen erfolgte die Mengenbestimmung nicht quantitativ isolierter Reaktionsprodukte ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleichsintegration gegen eine bestimmte Menge Benzol.

Einkristalle zur Durchführung von Röntgenstrukturanalysen wurden in einem geeigneten Lösungsmittel durch kontinuierliches Abkühlen der nicht zu gesättigten Lösung innerhalb von 8 bis 10 Tagen auf -78°C gezüchtet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden peinlich getrocknet und soweit nötig auch sauerstofffrei gehalten. Zumeist wurde Diethylether eingesetzt, der - ebenso wie Tetrahydrofuran - in einer Umlaufapparatur als "blaue Lösung" über Natrium/Benzophenon aufbewahrt wurde. Pentan, Xylol, n-Dibutylether und Dioxan wurden über Natriumdraht, Benzol und Toluol über Calciumhydrid am Rückfluß gekocht. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexen wurden mit Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ getrocknet. Methanol wurde zur Absolutierung mit Natriummethylat versetzt und abdestilliert.

Chlor und Chlorwasserstoff wurden zur Trocknung über P_2O_5 geleitet, das in einem Glasrohr locker auf Glaswolle verteilt war. Zur Ent-

wässerung der Metallhalogenidhydrate wurden diese mit Me_3SiCl am Rückfluß gekocht und anschließend im HV bei RT trocken gezogen.

Cyclopentadien wurde bei Bedarf jeweils frisch aus Dicyclopentadien⁴⁷⁾ hergestellt.

Mit BSD wurde in etherischer Lösung experimentiert. Zur Gehaltsbestimmung wurde eine definierte Menge der Lösung im Glasgabelgerät mit überschüssigem Methanol bei -78°C umgesetzt. Aus dem zu 50 % freigesetztem Stickstoff (s. dazu Vers. 2a), der getöplert wurde, konnte der BSD-Gehalt berechnet werden.

1.2 Meßmethoden

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A (^1H)

Massenspektrometer Varian CH 7

Präparativer Gaschromatograph Perkin-Elmer F 21

Kernresonanzspektrometer Bruker WP 200 (^{14}N)

Bei der Wiedergabe der ^1H -NMR-Spektren bedeutet ein negatives Vorzeichen Verschiebung zu hohem Feld relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (iTMS). Es ergibt sich, daß die in Ether gemessenen Verschiebungen denen in THF, Pentan und CH_2Cl_2 gleichen, sich jedoch meist deutlich von den in Benzol und Toluol gemessenen unterscheiden. Deshalb werden zur Charakterisierung der Substanzen die ^1H -NMR-Verschiebungen in Ether bzw. Pentan und Benzol bzw. Toluol angegeben. Häufig auftretende Reaktionsprodukte wurden im allgemeinen durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich

mit authentischen Proben identifiziert.

Zur massenspektroskopischen Vermessung der meist sehr luftempfindlichen Substanzen wurden diese in Glasröhrchen abgefüllt, die direkt vor die Ionenquelle geschoben und beheizt werden konnten. Bei der Beschreibung der wiedergegebenen Massenspektren wurde darauf verzichtet, die jeweiligen Meßbedingungen (Druck und Substanztemperatur) anzugeben. Der Druck wurde - soweit möglich - im Bereich $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, die Substanztemperatur in Abhängigkeit vom TIC möglichst niedrig gehalten. Die MS-Schemata geben die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke wieder. Die Zerfallsschritte werden durch metastabile Banden belegt, soweit diese aufgefunden werden. Bruchstücke, die bei silylierten Stickstoffverbindungen immer auftreten, werden mit Ausnahme des Basispeaks selten berücksichtigt. Die Massenspektren einiger Silicium-Stickstoffverbindungen wurden von W.Baumeister eingehend untersucht⁶²⁾.

1.3 Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Aufgrund der außerordentlichen Luftempfindlichkeit der dargestellten Übergangsmetallkomplexe mußten diese in abzuschmelzende Glasröhrchen eingewogen werden. Der Chloridgehalt wurde durch Titration nach Volhard²⁸⁾ ermittelt.

Molekulargewichte wurden meist massenspektroskopisch ermittelt; zudem wurden die Isotopenmuster der Molekülonen vermessen (gedehnt, 15 eV) und zur Metall- bzw. Chloridanalyse herangezogen.

Die Berechnung der Isotopenmuster wurde durch ein Programm ermög-

licht, das freundlicherweise von Herrn Dipl.Phys.F.Bachmann zur Verfügung gestellt wurde. (Bei der Berechnung wurden die Wasserstoff-Isotope vernachlässigt.)

1.4 Allgemeine Anmerkungen

Bei den Umsetzungen mit BSD, die erst oberhalb 0°C langsam ablaufen, treten die Thermolyseprodukte von BSD auf⁶³⁾. Man versteht darunter vor allem die Verbindungen Tris(trimethylsilyl)-hydrazin (TrSH), Bis(trimethylsilyl)amin (BSA), Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (TSH) und Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (TST).

Die erzielten Ausbeuten sind nicht optimiert.

2. Ausgangsverbindungen

2.1 Als Handelspräparate standen zur Verfügung

AgBF_4 , Me_3SiCl , F_3CCOOH , FSO_3H , H_2SO_4 konz., HCl , Cl_2 , Br_2 , I_2 , SO_2 , Cyclohexen, Dicyclopentadien, NH_3 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , VCl_3 , $\text{CpV}(\text{CO})_4$, CpTiCl_3 , ZrCl_4 , MoCl_5 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuJ , ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , Cp_2Fe
n-Butyl-Lithium in Hexan, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

2.2. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt

CpLi ⁵⁹⁾, CpNa ⁶⁰⁾, Cp_2Mg ⁴¹⁾, CpSiMe_3 ⁶¹⁾, CuBr ⁵⁸⁾, $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ³⁶⁾, Li- und Na-Amalgam⁶⁴⁾, AgCl ⁶⁵⁾, Cp_2TiCl_2 ³⁷⁾, $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$, Cp_2ZrCl_2 ³⁹⁾, Cp_2Zr ⁴⁵⁾, Cp_2V ⁴⁶⁾, Cp_2VCl_2 ⁵³⁾, Cp_2VCl ⁴⁴⁾, CpVCl_3 ⁴⁴⁾, Cp_2Cr ⁵⁶⁾, Cp_2CrJ ⁵⁵⁾, CpCrCl_2 ⁴²⁾, Cp_2MoCl_2 ⁵²⁾, Cp_2Mn ⁴⁸⁾,

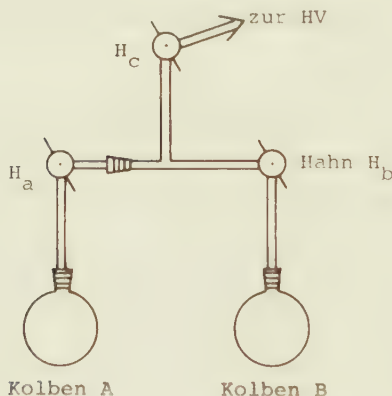
CpFeCl_2 ⁴³⁾, Cp_2Co ⁴⁹⁾, Cp_2CoCl ⁵⁰⁾, Cp_2Ni ⁴⁹⁾, Bis(trimethylsilyl)-
diazen (BSD)⁶⁶⁾, Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid⁶⁷⁾, Di-
lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid⁶⁸⁾, Lithium-bis(trimethylsilyl)-
amid⁶⁹⁾, Trimethylsilylazid⁷⁰⁾, etherische HN_3 ⁷¹⁾, $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ ⁷³⁾,
 $\text{F}_3\text{CCOOSiMe}_3$ ⁷⁴⁾, Lithiummethyl in Ether⁸¹⁾, $\text{Me}_3\text{GeNEt}_2$ ⁷³⁾.
 $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ ⁷³⁾ und Dilithium-bis(trimethylgermyl)hydrazid⁷⁷⁾, wurden
von Dr.S.K.Vasisht, Tetrazen⁷⁸⁾ von H.Bayer, Lithium- und Cäsium-
tosylhydrazid⁷⁹⁾ von Dr.G.Fischer, Tosyl-bis(trimethylsilyl)lithi-
um-hydrazid⁸⁰⁾ von Dr.E.Weinberg dankenswerterweise zur Verfügung
gestellt.

Übersichtsartikel zur Darstellung von Cyclopentadienyl-metallver-
bindungen l.c. 47.

3. Beschreibung der Versuche

Versuche 1-5: Protolyse von BSD mit Wasser, Methanol, etherischer Salzsäure, etherischer Schwefelsäure und etherischer Fluorsulfonsäure

Umsetzung: Die Umsetzungen von BSD mit protolysierenden Medien wurden durchweg in nebenstehender Apparatur durchgeführt, die sich für diesen Zweck als besonders geeignet erwies. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:



Im Kolben B werden 20 ml Ether vorgelegt; dazu werden nach Kühlung mit einem Trockeneisbad jeweils 5 ml einer etherischen BSD-Lösung bekannter Molarität einpipettiert. In den Kolben A werden 25 ml des jeweiligen Protolysemediums pipettiert. Da die beiden Kolben A und B durch je

einen Hahn H_a und H_b voneinander getrennt sind (Ausschluß frühzeitiger Mischung durch Kondensation von einem in den anderen Kolben beim Evakuieren), wird ein jeder für sich mit flüssigem Stickstoff gekühlt und am HV evakuiert, sobald der Gefrierpunkt der beinhaltenen Lösung erreicht war. Auf diese Weise wird auch gelöster Stickstoff weitestgehend entfernt, und der Fehler bei der später folgenden N₂-Bestimmung sehr klein gehalten.

Anschließend werden die Reaktionspartner auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, die Hähne Ha und Hb geöffnet und der Inhalt von Kolben A rasch und unter Rühren zu B gegossen. Zur vollständigen Abreaktion läßt man jeweils auf RT auftauen, bevor man erneut einfriert (-196°C), um gebildeten Stickstoff (bzw. Stickstoff und Wasserstoff) zu töplern.

Die Reaktionsdauer gibt den Zeitpunkt bis zum Verschwinden der blauen BSD-Farbe wieder.

Qualitative Bestimmung der Protolyseprodukte:

Qualitativ wurde in Vorversuchen ermittelt, daß bei der BSD-Protolyse bei verschiedenen pH-Werten ($-1 \rightarrow 14$) nicht etwa nur Hydrazin und Stickstoff, sondern auch Ammoniumazid und Ammoniak entstehen:

Azid wurde in Form von HN_3 massenspektrometrisch ($M^+ = 43$) wie auch durch den Nachweis mit FeCl_5 ²³⁾ identifiziert. Ammoniak wurde ebenfalls massenspektroskopisch ($M^+ = 17$), aber auch durch den Nachweis von Neßler²⁴⁾ gesichert.

Der bei der Protolyse im stark alkalischen Milieu durch Diiminzerfall entstehende Wasserstoff wurde neben Stickstoff in einer Töplerfalle massenspektroskopisch nachgewiesen (Vergleich mit Gasproben der Protolysen im neutralen und sauren Milieu).

Anmerkung: Kaliumazodicarbonat protolysiert nicht nur²⁵⁾ zu Hydrazin und Stickstoff, sondern auch zu Ammoniumazid und Ammoniak/Stickstoff, wie sich in einem Vorversuch ergab. Die qualitative Analyse wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

Nachweis von Tetrazen bei der Protolyse von BSD im stark sauren Milieu:

3,1 mmol BSD in 25 ml Ether tropft man aus einem gekühlten Tropftrichter unter kräftigem Rühren bei -78°C zu 0,7 ml (12,5 mmol) konz. H_2SO_4 in 25 ml Ether. BSD wird augenblicklich zersetzt, und es fällt ein farbloser Niederschlag (Tetrazenium-, Hydrazinium- und Ammoniumsulfat). Man rührt 2 h bei -78°C .

Zum massenspektroskopischen Nachweis von Tetrazen (N_4H_4) verfährt man mit diesem Ansatz dann nach a), zum indirekt chemischen Nachweis als Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen $[(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4]$ mit einem weiteren, identischen Ansatz, wie in b) beschrieben:

a) Massenspektroskopischer Nachweis

Zu dem Reaktionsgemisch kondensiert man etwa 20 ml (über Na getrocknetes) NH_3 , rührt abermals 2 h bei -40°C und entfernt schließlich bei dieser Temperatur im HV Flüchtiges. Im Anschluß daran kondensiert man 3 h lang bei -25°C Flüchtiges in eine auf -78°C gekühlte U-Falle (mit Young-Hähnen). Die massenspektroskopische Untersuchung des U-Falleninhalts ergibt nach fraktionierter Kondensation (-78°C bis -15°C) im HV ab -23°C : N_4H_4 ($M^+ = 60$) 16), nur noch mit NH_4N_3 (NH_3 , $M^+ = 17$ bzw. HN_3 , $M^+ = 43$) verunreinigt.

b) Indirekt chemischer Nachweis

Dem Reaktionsgemisch setzt man 1.1 ml (8 mmol) Triethylamin in 10 ml Ether zu und rührt nochmals 2 h bei -78°C . Anschließend zieht man im HV bei -30°C Flüchtiges ab, nimmt den Rückstand in 25 ml Ether auf und wäscht ihn mehrmals unter Rückkondensation des

Waschmittels. Zuletzt gibt man bei -78°C 3.5 ml $\text{Me}_3\text{GeNEt}_2$ in 25 ml Pentan zu dem farblosen Niederschlag und rührt zur vollständigen Abreaktion über Nacht unter langsamem Auftauen auf RT.

Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Benzol) des Reaktionsgemisches (nach Dekantieren, Abziehen des Pentans bei 100 Torr / RT und Zugabe von Benzol) weist im Germylbereich ein Signal für $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ (25.0) neben weiteren Signalen für andere germylierte Protolyseprodukte auf; die Ausbeute beträgt 10 % (nach Integration gegen eingewogenes Toluol).

Zur quantitativen Untersuchung der Protolyseprodukte aus der Umsetzung von BSD mit konz. H_2SO_4 (beide in Ether) vgl. Vers. 4 in der folgenden Tabelle.

Anmerkung: In einem analog geführten Vorversuch konnte gezeigt werden, daß sich N_4H_4 mit NEt_3 aus seinem Sulfat freisetzen und anschließend mit $\text{Me}_3\text{GeNEt}_2$ zum Tetrakis-(trimethylgermyl)tetrazen germylieren läßt.

Quantitative Bestimmung von N_2 , H_2 , N_2H_4 , N_3H und NH_3 :

Gebildetes Protolysegas (Stickstoff bzw. die Summe aus Stickstoff und Wasserstoff bei den Versuchen 1f und 2d) wird mittels einer modifizierten Töplerpumpe bestimmt. Anschließend werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte sorgfältig (mit einer Fächel-
flamme) in den Kolben B kondensiert. Nach "Bestickstoffen" wird dieser mit einer zum Ansäuern ausreichenden Menge 2 n H_2SO_4 versetzt und sofort an eine kleine Destillationsapparatur gebracht.

Stickstoffwasserstoffsäure wird mit dem Ether (bzw. Ether und Methanol) und nachfolgendem Wasserdampf überdestilliert und in einem Überschuß eisgekühlter 0,1 n NaOH aufgefangen. Die quantitative Bestimmung von HN_3 in diesem Destillat erfolgt nach Abdampfen der organischen Phase (Ether, Methanol), Einengen auf etwa 20 ml und Neutralisation in einem Glasgabelgerät durch Umsetzung mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ und Bestimmung des bei dieser Oxidation²⁰⁾ freigesetzten Stickstoffs (Töplern; 2/3 der gefundenen Stickstoffmenge entspricht der Menge an HN_3).

Der Rückstand obiger Destillation, in dem sich noch Ammonium- und Hydraziniumsulfat befinden, wird zur Bestimmung von Hydrazin mit etwa 25 ml konz. HCl und einer Spatelspitze KBr versetzt und dann bei 50 bis 60°C sehr langsam mit 0,1 m KBrO_3 gegen Methylorange bis zur eben erfolgten Entfärbung titriert²¹⁾.

Ammoniak wird nach Abschluß der Hydrazinbestimmung in einer Apparatur nach "Kjeldahl"²²⁾ nach Versetzen mit starker Kalilauge im Wasserdampf übergetrieben, in $\text{B}(\text{OH})_3$ -Lösung aufgefangen und mit 0,01 m HCl gegen Mischindikator titriert.

Die quantitative Trennung von HN_3 , N_2H_4 und NH_3 liefert bei Testmischungen ähnlicher Konzentrationsverhältnisse ausgezeichnete Übereinstimmungen mit den Sollwerten.

Tabelle 22:

Zeichenerklärung: ① = teilweise Disproportionierung (N_2 , N_2H_4)
 ② = Dimerisierung (NH_4N_3)
 ③ = vollst. Disproportionierung (N_2 , NH_3)

Versuch (Abreakt.)	Edukte		Produkte							
	Proto- lyse- medium (- temp.)	mmol BSD	mmol N ₂	mmol N ₂ H ₄	mmol HN ₃	mmol NH ₃	% N ₂	% Reaktion zu		
								①	②	③
1a	konz. HCl (0°C)	3,65	1,71	1,42	0,17	n.b.		79	9	12
		3,65	1,76	1,43	0,16	n.b.		78	8,7	13,3
		3,65	1,78	1,46	0,14	n.b.		79,9	7,6	12,9
		3,65	1,79	1,48	0,12	n.b.		80	6,5	13,5
	(s. schn.)		Mittelwerte:					48,2	79,1	7,9
1b	1 n HCl (0°C)	3,40	1,68	1,32	0,11	n.b.		77,7	6,5	15,8
		3,40	1,70	1,31	0,10	n.b.		77	6	17
		3,40	1,68	1,34	0,10	n.b.		79	6	15
			Mittelwerte:					49,6	77,9	6,2
	(s. schn.)									
1c (1 min)	0,1 n HCl	3,65	1,92	1,39	0,09	n.b.	52,6	76	4,9	19,1
1d (10 min)	Dest. H ₂ O (0°C)	3,66	1,93	1,31	0,07	n.b.		71,6	5,8	24,6
		3,20	1,70	1,21	0,05	0,50		75,6	3,4	21,3
		3,22	1,71	1,20	0,06	0,53		74,5	3,7	21,7
		3,24	1,70	1,20	0,07	0,54		74	4,3	21,6
			Mittelwerte:					52,9	73,9	3,8
1e (10 min)	0,01 n NaOH (0°C)	3,65	1,90	1,44	0,04	n.b.		79	2,2	18,8
		3,73	1,92	1,45	0,06	n.b.		79,9	3,5	16,6
			Mittelwerte:					51,8	79,4	2,8
1f (schnell)	1 n NaOH (0°C)	3,57	1,80	1,55	0,03	n.b.		87	2	11
		3,70	1,87	1,54	0,04	n.b.		83,5	3	13,5
		3,87	1,98	1,60	0,05	n.b.		83	2,6	14,4
		3,85	1,96*	1,59	0,06	n.b.		82,7	3,1	14,2
			Mittelwerte:					50,8	84	2,6

Versuch (Abreakt.)	Edukte		Produkte								
	Proto- lyse- medium (- temp.)	mmol BSD	mmol N ₂	mmol N ₂ H ₄	mmol HN ₃	mmol NH ₃	% N ₂	% Reaktion zu			
								①	②	③	
2a (5-10sec)	MeOH	4,15	2,06	1,93	0,05	0,15		93	2,3	4,7	
		3,78	1,93	1,73	0,06	n.b.		91,5	3,2	5,3	
		3,63	1,79	1,59	0,05	n.b.		88	3,7	8,3	
		3,63	1,77	1,65	0,07	n.b.		91	4	5	
	(-90 bis -100°C)	Mittelwerte:						49,2	90,8	3,5	5,8
2b (1-2 sec)	MeOH (-20°C)	3,34	1,66	1,46	0,07	n.b.		87,4	3,6	9	
		3,34	1,64	1,46	0,06	n.b.		88	3,8	8,2	
		3,34	1,66	1,46	0,06	n.b.		87,3	3,7	9	
		Mittelwerte:						49,5	87,5	3,7	8,7
	2c (s.schn.)	2n	3,34	1,64	1,38	0,10	n.b.		82,5	5,9	11,6
<u>methanol.</u>		3,40	1,66	1,38	0,11	n.b.		81	6,6	12,4	
HCl		3,40	1,69	1,39	0,11	n.b.		81	6	13	
(-20°C)		Mittelwerte:						49,2	81,5	6,2	12,5
2d (schnell)		2 n	3,40	1,82	1,56	0,03	0,11		91,7	1,7	4,7
	MeONa	3,34	1,75	1,54	0,04	0,12		92,2	2,4	3,6	
	in MeOH		*				*				
	(-20°C)	Mittelwerte: (Zerfall 1,9%)						53,0	92	2,1	4,1
	3 (s.schn.)	0,46 n	3,65	1,45	1,28	0,43	n.b.		69,8	23,5	6,7
<u>ether.</u>		3,65	1,44	1,29	0,42	n.b.		71	23	6	
HCl		3,34	1,29	1,13	0,43	n.b.		67,1	25,8	7,1	
(-90 bis -100°C)		Mittelwerte:						39,3	69,3	24,1	6,6
4 (s.schn.)		(-78°C)									
	<u>ether.</u> H ₂ SO ₄	3,10	1,15	1,01	0,42	n.b.	37,0	65,1	27,1	7,8	
5 (sehr schn.)	(-78°C) <u>ether.</u> FSO ₃ H	3,96	1,27	1,11	0,69	n.b.	32,0	56	34,8	9,1	

* Der N₂-Wert setzt sich in diesen Fällen aus N₂ und H₂ zusammen;
H₂ wurde nicht gesondert quantitativ bestimmt, sondern rechnerisch
ermittelt. Über den qualitativen Nachweis s.oben.

Versuch 6: Umsetzung von BSD mit Trifluoressigsäure

Umsetzung: 0,855 g (7,49 mmol) CF_3COOH in 15 ml Ether gibt man bei -78°C unter kräftigem Rühren in einem Glasgabelgerät zu 11,24 mmol BSD in 25 ml Ether. Die Reaktion setzt sofort unter Rotfärbung und Stickstoffentwicklung ein. Man läßt das Reaktionsgemisch auf RT auftauen, rührt 0,5 h und bestimmt den entstandenen Stickstoff zu 3,35 mmol (44,7 % bez. auf einges. Trifluoressigsäure).

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) des Reaktionsgemisches zeigt im Silylbereich neben mehreren untergeordneten Signalen vor allem Signale bei 20 und 8 Hz (im Flächenverh. 1/2), die dem gebildeten Organyl-silyldiazon $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{NNSiMe}_3$ zugeordnet werden können (4,4 mmol nach Integration gegen eingewogenes Benzol). Durch fraktionierte Kondensation des Reaktionsgemisches erhält man das rote Produkt in einer auf 0° gekühlten Falle, während Lösungsmittel und flüchtigere Produkte in einer auf -196° gekühlten Falle aufgefunden werden. Letztere ebenso wie der farblose Kondensationsrückstand wurden nicht näher untersucht.

Nach Destillation bei $55^\circ\text{C}/2$ Torr über eine kleine Kolonne erhält man 1,35 g (3,74 mmol, 50% d.Th.) analysenreines, rotes

$\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{NNSiMe}_3$.

Charakterisierung: (siehe Versuch 7)

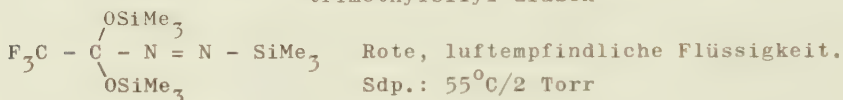
Versuch 7: Umsetzung von BSD mit Trifluoressigsäure-trimethylsilylester

Umsetzung: 10,71 g (57,60 mmol) $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 57,60 mmol BSD

in 100 ml Ether umgesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Farbumschlag nach Rot, aber ohne Stickstoffentwicklung ein. Man läßt auf RT auftauen und rührt noch 1 h.

Aufarbeitung: Die Aufarbeitung erfolgt wie in Versuch 6 beschrieben. Nach der abschließenden Destillation erhält man eine Reinausbeute von 17,5 g (47,8 mmol, 84% d.Th.) $\text{CF}_3\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2\text{NNSiMe}_3$ als rote Flüssigkeit.

Charakterisierung von [1-Trifluor-2,2-bis(trimethylsiloxy)ethyl]-trimethylsilyl-diazen



Analysen: $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3$

	C	H	N	Molgew.
ber.	36,63	7,55	7,77	360,55
gef.	37,19	7,65	7,96	360 (MS) ⁺

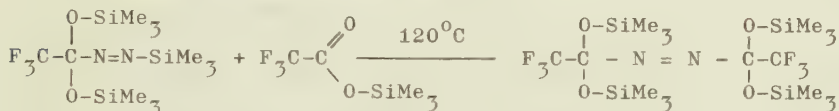
⁺) Der M^+ (360) ist nur sehr wenig intensiv;
 $\text{M}^+ - 15$ (345) ist sehr intensiv!

¹H-NMR-Spektren (8 in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	OSiMe ₃	NSiMe ₃
Ether	8,4	20,0
Methylenchlorid	8,0	20,6
Benzol	11,7	10,6
Toluol 35°C	10,0	12,1
Toluol 110°C	11,2	15,9
Flächenverh.	2	: 1

Bemerkung: Das Me_3SiO -Signal erscheint etwas verbreitert.

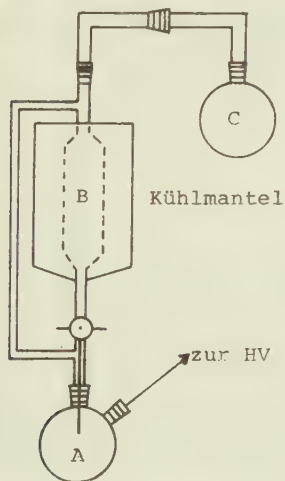
Anmerkung: Das rote Diazen reagiert bis 120°C nicht mit weiterem $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ gemäß



wie sich aus einem entsprechenden Bombenrohrversuch ergibt.

Versuch 8: Nachweis intermediär auftretenden Diimins bei der
Protolyse von BSD durch Abfangen mit Fumarsäure

Umsetzung: 3,3 mmol BSD in 100 ml n-Butylether werden im Kolben C (vgl. Abbildung) mit flüssigem Stickstoff eingefroren, ebenso



wie 3,3 mmol (0,38 g) Fumarsäure in 100 ml Ethylenglykol-monomethylester im Kolben A. Nach Evakuieren kippt man die BSD-Lösung aus dem Kolben C in den auf -30°C gekühlten Tropftrichter B, woraus man innerhalb 0,5 h in die auf 50°C (bzw. 100°C) geheizte Fumarsäurelösung unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird der Kolben A eingefroren (-196°C) und der gebildete Stickstoff

durch Töplern bestimmt (s. Tabelle 23).

Aufarbeitung: Unter schwachem Erwärmen wird im HV Flüchtiges $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$, n-Butylether und Hydrolyseprodukte] abgezogen. Der Rückstand wird in H_2O gelöst und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Methinprotonen unverbrauchter Fumarsäure findet man auch das Signal der Methylenprotonen gebildeter Bernstein-

säure (407 bzw. 160 Hz gegen $i\text{TMS}^{26}$), Tieffeld; in H_2O). Bernsteinsäure wird durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Weitere, in der folgenden Tabelle aufgeführte Versuche wurden in ganz analoger Weise durchgeführt. Die Ausbeute an Bernsteinsäure (% Hydrierung) wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Flächenverhältnisse) ermittelt.

Tabelle 23:

Versuche (Reakt.- temp. °C)	Edukte		Gefundenes Gas mmol N_2 (% bez. BSD)	Flächenver- hältnisse im $^1\text{H-NMR-Spekt.}$		Hydrie- rung (%)
	mmol BSD (Lsm. ml)	mmol Fumar- säure (Lsm. ml)		$(\text{CH})_2$	$(\text{CH}_2)_2$	
8a (20°C)	2,82 (THF 100)	8,4 (Ethylen- glykol 100)	1,62 (56 %)	4	0,1	< 2 %
8b (50°C)	3,30 (n-Dibu- tylether 100 ml)	3,30 [HO-(CH ₂) ₂ - OMe 100ml]	2,17 (67 %)	5,5	0,3	ca. 5 %
8c (100°C)	3,30 (n-Dibu- tylether 100 ml)	3,30 [HO-(CH ₂) ₂ - OMe 100 ml]	2,55 (71 %)	14,9	5,7	20 %

Versuch 9: Umsetzung von intermediär gebildetem Diimin mit
Stickstoffwasserstoffsäure

a-e) Reaktion von BSD mit $\text{NaN}_3/2\text{n HCl}$:

Umsetzung: 1,78 mmol BSD in 25 ml Ether werden in einem Glasgabel-
gerät bei etwa 0°C mit einer Lösung von 2 g (30 mmol) NaN_3 in
25 ml 2 n HCl unter kräftigem Rühren umgesetzt (2 Phasen!). Reak-

tion setzt augenblicklich unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung ein. Man rührt 30 min bei RT und töplert den gebildeten Stickstoff zu 1,71 mmol (96 % bez. auf eingesetztes BSD). Weitere, analog durchgeführte Umsetzungen (s. Tabelle 24) ergeben sehr unterschiedliche Stickstoffausbeuten.

Von einer vollständigen Aufklärung der Reaktion und einer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde abgesehen, nachdem eine heftige Explosion die Gefährlichkeit von Stickstoffwasserstoffsäure eindrucksvoll vor Augen und Ohren führte.

Tabelle 24:

Versuche	Edukte		Reaktions- temperatur 0°C	mmol N ₂ (% bez. auf einges. BSD)
	1,78 mmol BSD 25 ml Ether	30 mmol NaN ₃ 25 ml 2 n HCl		
9a	"	"	"	1,71 (96)
9b	"	"	"	1,02 (58)
9c	"	"	"	1,15 (65)
9d	"	"	"	1,77 (99,5)
9e	"	<u>ohne</u> NaN ₃	"	0,89 (50)

f) Reaktion von Azodicarbonsäureester mit NaN₃/2 n HCl:

Umsetzung: 2,37 mmol Azodicarbonsäureester in 25 ml Methanol (Zersetzung durch Methanol nur sehr langsam, d.h. innerhalb von mehreren Tagen) werden in einem Glasgabelgerät bei etwa 0°C unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 2 g (30 mmol) NaN₃ in 25 ml 2 n HCl umgesetzt. Reaktion setzt sofort unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung ein. Man rührt 30 min bei RT und töplert den gebildeten Stickstoff zu 3,96 mmol (170 % bez. auf eingesetzten Azo-ester).

In einem Parallelversuch wird unter ganz analogen Bedingungen,

jedoch in Abwesenheit von NaN_3 , der gebildete Stickstoff zu 1,18 mmol (50 % bez. auf einges. Azo-ester) bestimmt. Die Reaktion läuft in diesem Falle langsamer ab als bei Anwesenheit von NaN_3 (langsamere Entfärbung).

g) Reaktion von BSD mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3/\text{MeOH}$:

Umsetzung: 3,45 mmol BSD in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter kräftigem Rühren zu 15 mmol (1,72 g) Me_3SiN_3 in 25 ml Methanol gegeben. Reaktion findet augenblicklich unter Gasentwicklung und Entfärbung statt. Man läßt auf RT auftauen, rührt 30 min und töplert den gebildeten Stickstoff zu 1,70 mmol (49 % bez. auf einges. BSD).

In einem Parallelversuch wird unter analogen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit von Me_3SiN_3 , der gebildete Stickstoff zu 1,72 mmol (49 % bez. auf einges. BSD) bestimmt (s. dazu Versuch 2a).

h) Reaktion von BSD mit HN_3 :

Umsetzung: 3,3 mmol BSD in 10 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter kräftigem Rühren mit 6,6 mmol HN_3 in 10 ml Ether umgesetzt. Reaktion findet augenblicklich unter Gasentwicklung und Entfärbung statt. Man läßt auf RT auftauen, rührt 30 min und töplert den gebildeten Stickstoff zu 2,35 mmol (71 % bez. auf eingesetztes BSD).

Die quantitative Untersuchung (wie in Versuch 1-5 beschrieben) des Reaktionsgemisches ergibt 1,25 mmol (38 % bez. auf einges. BSD) N_2H_4 und 0,75 mmol (23 % bez. auf einges. BSD) NH_3 .

Versuch 10: Umsetzung von BSD mit Cyclohexen

Umsetzung: Je 100 ml einer 0,65 m (bzw. 0,12 m und 0,03 m) BSD-Lösung in Cyclohexen werden in ein größeres Bombenrohr gefüllt und bei 100°C bzw. RT thermolysiert.

Aufarbeitung: Nach Beendigung der Thermolyse (etwa 3 h bei 100°C; etwa 62 h bei RT) erhält man in allen Fällen ein gelbliches Reaktionsgemisch, das jeweils ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wird (s. Tabelle 25).

Zur Isolierung des Produkts $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ trennt man jeweils überschüssiges Cyclohexen durch Destillation bei 83°C/720 Torr ab und arbeitet dann die Destillationsrückstände aus mehreren Ansätzen gemeinsam auf; man kocht diese 1 h mit 2 n HCl zur Zerstörung aller hydrolysierbaren Produkte (wie Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen, Tris(trimethylsilyl)hydrazin, Bis(trimethylsilyl)amin u.a.) am Rückfluß.

Nach Abkühlen ethert man aus und erhält in der etherischen Phase folgende Produkte (^1H -NMR-spektroskopisch): schwer hydrolysierbares $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, das Endprodukt der Hydrolyse $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und das gewünschte Reaktionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ (12,5 Hz, 3,6 Hz und -3,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether).

Weitere Reinigung erfolgt durch Destillation im Fiffi bei etwa 70°C im ÖV. Analysenrein wird $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ erst durch Trennung im präparativen Gaschromatographen erhalten. (Säule: DC 200 anal.; Ofen: 140°C; Mobile Phase: N_2 ; 2 bar; Retentionszeit: 7 min)

Außer durch seine Analysenwerte wird $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ durch Vergleich seiner ^1H -NMR-Verschiebungen (verschiedene Lösungsmittel) und seines IR-Spektrums mit authentischem Material²⁷⁾ identifiziert. Ausbeuten (mittels Integration im ^1H -NMR-Spektrum) s. folgende Tab. 25.

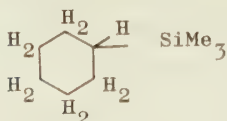
Tabelle 25:

Thermolyse- produkte (Zuordnung)	TrSA TSH TST	?	?	?	TrSH	SiOSi od./ u. BSA	$C_6H_{11}SiMe_3$ (Ausbeute %)
δ in Hz ge- gen iTMS, Tiefelfeld; in Cyclohexen	12,3	11,1	9,2	7,7	5,7	3,8	-3,9
Versuch Reakt.beding.	Flächenverhältnisse						
Versuch 10a 0,03m BSD; 18h bei 100°C	** 13,1	0,9	1,4	4,5	13,2	4,8	(ca. 5%) 2,1
Versuch 10b 0,65 m BSD; 3h bei 100°C	12,6	1,4	0,9	0,5	9,2	1,6	(ca. 0,5%) 0,1
Versuch 10c 0,12m BSD; 3h bei 100°C	6,5	0,6	0,8	1,4	8,3	1,7	(ca. 2,5%) 0,5
Versuch 10d 0,12m BSD; 62h bei RT	11	1,2	0,6	0,4	3,8	2,5	---

* Hierbei könnte es sich um die folgenden Reaktionsprodukte han-
deln: $(Me_3Si)_3N_2-C_6H_9$, $(Me_3Si)_2HN_2-C_6H_9$, $(Me_3Si)_2NN=C_6H_8$

** Bei diesem Versuch wurde der freigesetzte Stickstoff zu
1,10 mmol getöplert (33 % bez. auf 3,3 mmol einges. BSD).

Charakterisierung von Cyclohexyl-trimethylsilan:



Farblose, luftstabile Flüssigkeit

Kp.: ca. 70°C/0,5 Torr

Analysen: $C_9H_{20}Si$

	C	H	Molgew.
ber.	69,14	12,96	156,32
gef.	68,41	12,50	156 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C_6H_{11}	$SiMe_3$
Benzol	185 (Multipl.)	-2,4 (Singulett)
Cyclohexen	-	-3,9 (Singulett)
Flächenverh. in Benzol	11	9

Versuch 11: Umsetzung von Tosyl-bis(trimethylsilyl)lithium-hydrazid mit Cyclohexen

Umsetzung: 0,51 g (1,83 mmol) Tosyl-bis(trimethylsilyl)lithium-hydrazid werden in einem großen Bombenrohr in 100 ml Cyclohexen suspendiert und 20 h lang bei $110^{\circ}C$ unter kräftigem Rühren thermolysiert. Man töplert im Anschluß daran 0,90 mmol Stickstoff (49 % bez. auf einges. Lithiumsalz).

Aufarbeitung: Nach Absitzen des Lithiumsalzes nimmt man vom Reaktionsgemisch ein 1H -NMR-Spektrum auf:

Tabelle 26:

Thermolyseprodukte (Zuordnung)	TST TSH TrSA	?	TrSH	?	SiOSi od./u. BSA	?	$C_6H_{11}SiMe_3$
δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Cyclohexen	12,3	7,2	5,4	4,2	3,5	0,5	-3,9
Flächenverhältnisse							
Versuch 11 20 h bei $110^{\circ}C$	2,6	3,3	3,6	0,7	4,8	0,8	2,3

Wie im Versuch 10 wird (nach Abtrennen des farblosen Niederschlags durch Filtration) Cyclohexen abdestilliert, der Rückstand 1 h lang mit 2 n HCl am Rückfluß gekocht und dann ausgethert. Die etherische Phase zeigt nach Abziehen des Ethers das folgende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Cyclohexen): $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ (12,1), Me_3SiOH (6,0), $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$ (3,7) und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ (-4,1).

Reinigung und Identifizierung des gewünschten Reaktionsprodukts $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiMe}_3$ erfolgen wie im Versuch 10 beschrieben; die Ausbeute beträgt 13 % (bez. auf einges. Lithiumsalz; ermittelt durch Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Versuch 12: Umsetzung von BSD mit Silbertetrafluoroborat

Umsetzung: 1,17 g (6,03 mmol) AgBF_4 in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät mit braunen Kolben (lichtempfindlich) bei -78°C unter Rühren mit 6,0 mmol BSD in 25 ml Ether umgesetzt. Man beobachtet eine langsam einsetzende Reaktion unter Bildung eines Silberspiegels. Nach 48 h bei -78°C töplert man 3,63 mmol Stickstoff (60 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Reaktionsgemisch zeigt nur Signale für Me_3SiF (14,8 und 7,6 Hz in Ether gegen iTMS, Tieffeld, im Flächenverhältnis von 1:1), dessen Menge $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Integration gegen eingewogenes Benzol) zu 11,6 mmol bestimmt wird.

Da die eingesetzten Silylgruppen zu 96 % als Me_3SiF vorliegen, und 60 % Stickstoff freigesetzt werden, wurde das Reaktionsgemisch nicht weiter aufgearbeitet.

Versuch 13: Umsetzung von BSD mit Bis(η -cyclopentadienyl)-
titandichlorid

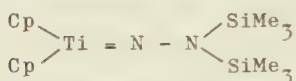
Umsetzung: In einem Glasgabelgerät vereinigt man bei RT 1,27 g (5,10 mmol) Cp_2TiCl_2 , gelöst in 50 ml THF, mit 10,2 mmol BSD, ebenfalls gelöst in 50 ml THF. Anschließend erwärmt man unter Rühren auf etwa 50°C. Nach einigen Minuten beobachtet man das Einsetzen der Reaktion unter Stickstoffentwicklung und Farbänderung des Reaktionsgemisches nach Dunkelviolett. Man rührt 2 h und töplert den gebildeten Stickstoff zu 4,7 mmol (92 % d.Th.).

Aufarbeitung: Bei RT zieht man am HV das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in THF) dieses Kondensats zeigt Signale für Me_3SiCl (23,5 Hz) und sehr wenig $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$ (392/-3,0 Hz im Flächenverh. 5/9; ca. 2 % bez. auf Me_3SiCl). Mittels Titration nach Volbard²⁸⁾ bestimmt man Me_3SiCl zu 8,7 mmol (86 % d.Th.). Das bei dieser Kondensation zurückbleibende, zähe, violette Öl wird der Sublimation bei 60 - 80°C/10⁻² Torr in einem Fiffi unterworfen. Man erhält eine Rohausbeute von 0,86 g (2,45 mmol; 48 % d.Th.) Cp_2TiBSD , das wiederum nicht kristallin, sondern zäh-ölilig anfällt.

Die Kristallisation des violetten Cp_2TiBSD bereitete lange große Schwierigkeiten. Die Verwendung verschiedenster Lösungsmittel, sowohl polarer wie unpolarer, führte nicht zum Ziel; erst das Animpfen einer konzentrierten etherischen Lösung mit Cp_2VBSD ergab kristallines Cp_2TiBSD . Die Erfahrung lehrte, daß Cp_2TiBSD auch ohne Animpfen nach wochenlangem Kühlen einer konzentrierten etherischen Lösung auf -78°C langsam auskristallisiert.

Der dunkelrote Rückstand des Fiffisublimats wird in Ether gelöst und ergibt nach Kristallisation bei -78°C feinkristallines, dunkelrotes $(\text{Cp}_3\text{Ti}_2\text{ClH}_2\text{BSD})$.

Charakterisierung von Bis(π -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]titan



Dunkelviolette, diamagnetische, äußerst luftempfindliche Kristalle, die sich sehr leicht in Ether, Pentan, THF, Benzol u.ä. lösen.

Fp.: $128 - 129^{\circ}\text{C}$

Sublp.: $60 - 80^{\circ}/10^{-2}$ Torr

Röntgenstruktur: in Bearbeitung (Dr. M. Veith, Karlsruhe)

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$

	C	H	N	Ti	Molgew.
ber.	54,52	8,01	7,95	13,95	352,47
gef.	52,62	7,18	7,76	n.b.	352 (MS)

^1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C_5H_5^*	SiMe_3
Ether	344	17,5
Pentan	343	17,5
Toluol	342	14,5
Flächenverh.	5	9

* Verschiebungen bei Gerätetemperatur (ca. 35°C)

Das ^1H -NMR-Spektrum ist temperaturabhängig: während das scharfe Silylsignal mit sich ändernder Temperatur weder seine Breite noch Lage ändert, rückt das bei RT verbreiterte C_5H_5 -Signal mit steigender (sinkender) Temperatur unter gleichzeitiger Verbreiterung (Verschmälerung) nach tieferem (höheren) Feld, s.Abb.6

Verschiebungen δ (Hz) der C_5H_5 -Liganden in Abhängigkeit von der Temperatur $t(^{\circ}C)$; Lsm. = Ether:

t	+100	+80	+60	+45	+36	-10	-40	-77
δ	359	355	351	347	344	337	336	335

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des M^+ (13 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{16}N_2Si_2Ti$

	350	351	352	353	354	355	356	357
ber.	5,54	6,73	53,80	19,88	10,76	2,57	0,63	0,08
gef.	5,47	6,68	54,37	19,26	10,33	2,49	1,22	0,18

2. Zerfall (70 eV)

a) s. Schema 4 auf S.17

b) metastabile Banden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
333	333,01	337 - 2 = 335	H ₂
226 stark	225,81	279 - 28 = 251	N ₂
221,2	221,14	352 - 73 = 279	SiMe ₃
179 stark	178,98	352 - 101 = 251	N ₂ SiMe ₃
126,2	126,23	251 - 73 = 178	SiMe ₃
90,0	90,01	352 - 174 = 178	BSD
71,8	71,73	178 - 65 = 113	Cp

Charakterisierung von $(Cp_3Ti_2ClH_2BSD)$:

Dunkelrote, diamagnetische Kristalle, die sich nur schwer in Pentan, jedoch leicht in THF lösen. Aus Ether umkristallisierbar.

Struktur ?

Fp.: 174 - 175⁰C

Analysen: $C_{21}H_{35}N_2ClSi_2Ti_2$

	C	H	N	Cl	Ti	Molgew.
ber.	50,15	7,01	5,51	7,01	19,05	502,94
gef.	50,64	7,05	5,82	6,5	n.b.	502 (MS)

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 502$

Das Massenspektrum (70 bis 10 eV; Substanz bei $75^{\circ}C$, 10^{-6} Torr) zeigt ein Molekül, dessen Isotopenmuster eine Fragmentierung nach $M^+ - 1$ oder auch $M^+ - 1$ und $M^+ - 2$ nahelegt. Diese Fragmentierung läßt sich auch bei maximaler Erniedrigung der Ionisierungsenergie nicht unterdrücken; die Intensitätsverhältnisse bleiben identisch mit den bei 15 und 70 eV gemessenen.

Wie sich ergibt, überlagern sich 3 Molekülisotopenmuster. Die optimale Annäherung des gemessenen an das berechnete Muster ergibt sich für die folgende Überlagerung:

M^+	= 502	11,89%
$M^+ - 1$	= 501	64,05%
$M^+ - 2$	= 500	24,06%

Ber. Muster für $M^+ = 502$ ($C_{21}N_2ClSi_2Ti_2$). Gesamtintensität = 100%

498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509
0,31	0,69	6,48	8,30	33,11	17,93	19,46	8,02	4,07	1,21	0,36	0,0

Überlagernde Isotopenmuster (Gesamtintensität = 100 %)

m^+/e	ber.	gef.	m^+/e	ber.	gef.
497	0,37		504	8,45	8,18
498	2,04	2,04	505	3,86	3,68
499	6,24	6,55	506	1,35	1,42
500	14,08	13,91	507	0,39	0,82
501	26,56	26,58			
502	20,14	20,45			
503	16,56	16,36			

Die Summe der Fehlerquadrate beträgt 0,68.

2. Zerfall (70 eV)

Keine sehr charakteristische Fragmentierung. Hauptbruchstücke sind $M^+ - 15$ und $M^+ - 65$ (CH_3 bzw. Cp), abgesehen von der oben beschriebenen Wasserstoffabspaltung.

Versuch 14: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)dilithium-hydrazid mit Bis(π -cyclopentadienyl)titan-dichlorid

Umsetzung: 1,66 g (8,82 mmol) $Li_2NN(SiMe_3)_2$, in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei $-78^\circ C$ mit 2,19 g (8,82 mmol) Cp_2TiCl_2 , in 25 ml Ether suspendiert, umgesetzt. Unter Rühren läßt man langsam auftauen und beobachtet das Einsetzen der Reaktion bei etwa $-10^\circ C$ unter Farbumschlag nach Violett. Nach Auftauen auf RT rührt man noch 1 h und töplert dann 0,85 mmol Stickstoff (10 % bez. auf einges. Dilithiumsalz).

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lösungsmittels bei HV/RT sublimiert man violettes Cp_2TiBSD bei $60 - 80^\circ C$ (10^{-2} Torr) in einen Fiffi (Rohausbeute etwa 30 %). Die weitere Reinigung des Produkts erfolgt wie oben (Versuch 13) beschrieben. Durch Vergleich mit authentischem Material wird das Produkt als Cp_2TiBSD identifiziert.

Der braunrote Sublimationsrückstand wird durch Extraktion mit Pentan aufgetrennt. Man erhält 1,21 g farbloses, in Pentan unlösliches Pulver (LiCl , vermutlich vermischt mit LiCp) und ein braunrotes, pentanlösliches Produkt, das nicht näher untersucht wurde, da eine Kristallisation aus Ether und Pentan nicht erfolgreich war. Es könnte sich hierbei um $(\text{CpTiClBSD})_2$ gehandelt haben.

Anmerkung: Die Reaktion kann auch in Pentan durchgeführt werden.

Versuch 15: Umsetzung von Bis(trimethylgermyl)dilithium-hydrazid mit Bis(π -cyclopentadienyl)titan-dichlorid

Umsetzung: 2,6 mmol $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}_2\text{Li}_2$, in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 2,6 mmol (0,65 g) Cp_2TiCl_2 , in 10 ml Ether suspendiert, umgesetzt. Die Reaktion setzt bei -60 bis -70°C unter Violettfärbung ein. Bei weiterem Erwärmen ändert das Reaktionsgemisch bei ca. -25°C seine Farbe nach Dunkelblau, die beim Auftauen auf RT ins Braune übergeht. Man toplert nach 2 h bei RT 1,96 mmol Stickstoff (76 % bez. auf einges. Dilithiumsalz).

Der Ansatz wurde aufgrund des Verlustes des größten Teils eingesetzten Stickstoffs nicht aufgearbeitet.

Versuch 16: Umsetzung von Bis(π -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]titan mit Methanol

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät gibt man bei -78°C 12,2 mmol MeOH in 10 ml Ether zu 6,7 mmol Cp_2TiBSD in 20 ml Ether. Die violette Lösung verfärbt sich bei langsamen Auftauen auf RT unter Rühren nach Braun. Man rührt 1 h bei RT, toplert dann 0,13 mmol

Stickstoff (2 % bez. auf einges. Komplex) und zieht die flüchtigen Bestandteile bei HV und RT in eine Falle.

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether; Integration gegen eingewogenes Benzol) zeigt Signale für C_5H_6 (387/174 Hz im Flächenverh. 2/1) und MeOSiMe_3 (202/3,4 im Flächenverh. 1/3), nämlich 6,0 mmol C_5H_6 (43 % bez. auf vorhandenes Cp) und 7,8 mmol MeOSiMe_3 (57 % bez. auf vorhandenes SiMe_3). Das ergibt einen MeOH-Verbrauch von 13,8 mmol (100 %; Integrationsfehler!).

Der braune, zäh-ölige Rückstand zeigt im ^1H -NMR-Spektrum eine Anhäufung verschiedenster Silyl- und Cp-Signale (in Ether, eine Integration erscheint sinnlos):

δ SiMe_3	-2	0	3,5	5,2	7,5	8,6	9,0	11,0	19,1	23,0 (Hz)
δ Cp	545 bis 385 (Hz)									

Weder durch Kristallisation aus Ether und Pentan, noch durch Sublimation im HV bis etwa 100°C gelang es, ein Reinprodukt zu isolieren.

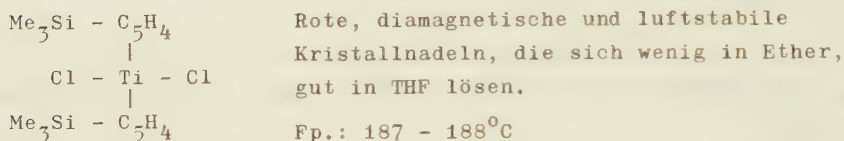
Versuch 17: Darstellung von Bis[κ -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titan-dichlorid

Umsetzung: 17 g (9,89 ml; 90 mmol) TiCl_4 in 25 ml Xylol werden unter Rühren und Eiskühlung zu 180 mmol $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Li}$, gelöst in 100 ml THF, getropft. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man auf RT auftauen und rührt etwa 2 bis 3 h, bevor man am HV bei etwa 30°C abzieht.

Aufarbeitung: Der rote Rückstand wird in 500 ml Xylol aufgenommen, zum Sieden erhitzt, filtriert und schließlich bei -30°C kri-

stallisiert. Man erhält nach Abfröten und Trocknen bei RT am HV 11,9 g (30 mmol; 33 % d.Th.) $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$ in Form schöner, roter, luftstabiler Kristallspieße.

Charakterisierung von Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-titan-dichlorid:



Analysen: $C_{16}H_{26}Si_2Cl_2Ti$

	C	H	Cl	Ti	Molgew.
ber.	48,86	6,66	18,03	12,18	393,34
gef.	48,93	6,51	17,80	n.b.	n.b.

1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C_5H_4	$SiMe_3$
THF	400 Multipl.	16,2 Singulett
Flächenverh.	4	9

Versuch 18: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)dilithium-hydrazid mit Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titan-dichlorid

Umsetzung: 1,06 g (5,64 mmol) $Li_2N_2(SiMe_3)_2$, suspendiert in 10 ml Ether, werden in einem Glasgabelgerät unter Rühren bei -78°C mit 2,38 g (6,05 mmol) $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$, in 20 ml Ether suspendiert, umgesetzt. Das Einsetzen der Reaktion unter Braunfärbung wird bei langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches ab etwa -40°C beobachtet; bei -10°C findet ein langsamer Farbumschlag nach Violett statt.

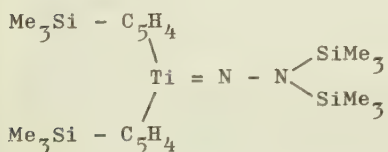
Nach Auftauen auf RT rührt man 1 h und töplert dann 0,55 mmol Stickstoff (10 % bez. auf einges. Dilithiumsalz).

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT das Lösungsmittel in eine Falle und extrahiert sodann den violetten Rückstand mit Pentan. Die pentanunlöslichen, farblosen Produkte (0,79 g) werden als LiCl (9 mmol; 0,38 g) und $(C_5H_4SiMe_3)Li$ (2,8 mmol; 0,41 g) identifiziert: das 1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in THF) zeigt Signale für $(C_5H_4SiMe_3)Li$ (334,5/5,0 Hz im Flächenverh. 4/9); Chlorid wird mittels Titration nach Volhard²⁸⁾ bestimmt.

Durch Sublimation des violetten Extrakts bei 90 bis 100°C (10^{-3} Torr) in einen Fiffi erhält man in etwa 30 %iger Ausbeute violettes, öliges $(C_5H_4SiMe_3)_2TiBSD$.

Eine weitere Reinigung des Produkts, etwa durch Kristallisation, gelang bisher nicht. Der Sublimationsrückstand wurde nicht näher untersucht.

Charakterisierung von Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadien]-[bis(trimethylsilyl)isodiazen]titan:



(a)

Violettes, diamagnetisches, sehr luftempfindliches Öl. Sehr leicht löslich in Ether, Pentan, Benzol u.ä.

Fp.: bisher keine Kristalle
Sublp.: 90 - 100°C/ 10^{-3} Torr

(b)

Anmerkung: Die Verbindung ist etwas weniger luftempfindlich als das entsprechende unsilylierte Cp_2TiBSD ; auch geht ihre Farbe mehr ins Blau-violette.

Analysen: $C_{22}H_{44}N_2Si_4Ti$

	C	H	N	Molgew.
ber.	53,18	8,92	5,64	496,84
gef.	- bisher keine Reinsubstanz-			496 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	$C_{22}H_{44}$		(b) $SiMe_3$	(a) $SiMe_3$
Ether	372	339	23,0	-4,0
	breit	breit	scharf	scharf
d_8 -Toluol	372	340	21.5	± 0
Flächenverh.	4	4	18	18

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 496$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{22}N_2Si_4Ti$

	494	495	496	497	498	499	500	501	502
ber.	4,35	6,06	43,56	23,62	14,84	5,26	1,81	0,43	0,07 %
gef.	4,77	6,22	44,04	23,11	14,30	4,97	1,97	0,52	0,10 %

2. Zerfall (70 eV)

m^+/e	rel. Intensität (%)	möglicher Zerfallsschritt	Ion
496	28		M^+
481	2	$M^+ - CH_3$	
423	1	$M^+ - SiMe_3$	
359	3	$M^+ - C_5H_4SiMe_3$	$(C_5H_4SiMe_3)TiBSD^+$
345	4	?	?
344	3,5	$359 - CH_3$	
322	79	$M^+ - BSD$	$(C_5H_4SiMe_3)_2Ti^+$
250	5	$322 - SiMe_2CH_2$	$CpTi(C_5H_4SiMe_3)^+$
234	8	$250 - CH_4$	
178	2	$250 - SiMe_2CH_2$	Cp_2Ti^+
174	1	$M^+ - 322/359 - 185$	BSD^+
168	5	?	?
146	2	$174 - N_2$	$(SiMe_3)_2^+$
130	1,5		Cp_2^+
123	1,2		?
122	2		$CpSiMe_3 - 15$
113	1	$178 - Cp$	$CpTi^+$
73	100		$SiMe_3^+$

Als Verunreinigung wird (auch bei 15 eV) ein M^+ bei 363 aufgefunden. Halbsilyliertes $(C_5H_4SiMe_3)CpTiBSD^+$ (424) oder unsilyliertes Cp_2TiBSD^+ (352) treten nicht auf.

Versuch 19: Umsetzung von BSD mit Bis[η -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titan-dichlorid

Umsetzung: 0,72 g (1,83 mmol) $(C_5H_4SiMe_3)_2TiCl_2$ in 10 ml THF werden in einem Bombenrohr mit 4,1 mmol BSD in 5 ml Ether versetzt (bei $-78^\circ C$). Man erhitzt 1,5 h lang auf $80^\circ C$, da bei RT keine Reaktion eintritt. Dabei verändert sich die tiefdunkelrote Farbe des Ausgangskomplexes langsam nach rotbraun. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein homogenes, braunes Reaktionsgemisch vor. Der

bei der Reaktion freigesetzte Stickstoff wird zu 1,66 mmol (40,4 % bez. auf einges. BSD) getöplert.

Aufarbeitung: Nach erfolgter Kondensation am HV bei RT bleibt ein braunes Öl zurück. Das ^1H -NMR-Spektrum vom Kondensat weist ein Signal für Me_3SiCl auf (23,5 Hz gegen iTMS in Ether, Tieffeld; 2,2 mmol (60 % d.Th.) gemäß Titration nach Volhard²⁸). Das Öl wird in 20 ml Ether aufgenommen; dabei fällt sehr wenig $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ aus, das durch Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigt eine Anhaufung verschiedenster Silylsignale im Bereich von 20 bis -2 Hz (δ gegen iTMS; in Ether; Tieffeld) und allenfalls eine Grundlinienanhebung im C_5H_5 -Protonenbereich. Von einer Aufarbeitung wurde Abstand genommen.

Versuch 20: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)lithium-hydrazid mit Bis(π -cyclopentadienyl)titan-dichlorid

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät löst man 3,38 g (13,3 mmol) $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 50 ml Ether und gibt diese Lösung bei RT unter Rühren langsam zu 3,5 g (14 mmol) Cp_2TiCl_2 , unvollständig gelöst in 50 ml Ether. Die Reaktion setzt sofort unter schwachem Erwärmen ein, und es bildet sich eine braune Lösung mit bräunlichem Niederschlag. (Die Reaktion findet auch bei -78°C statt.)

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt folgende Signale (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether):

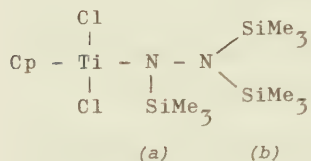
δ (Hz)	Flächenverh.	Zuordnung
392	1	Hauptprodukt Cp
29,1	2	" SiMe_3 (a)
24,0	4	" SiMe_3 (b)
5,0	2	?

Im Niederschlag, der nach Dekantieren der überstehenden Lösung und mehrmaligem Waschen mit rückkondensiertem Ether farblos ist, wird nicht etwa - wie anfangs erwartet - LiCl aufgefunden, sondern LiCp .

LiCp ist in Ether unlöslich und erscheint entsprechend nicht in o.a. ^1H -NMR-Spektrum. Ebenso wenig reagiert es mit Me_3SiCl in Ether zu CpSiMe_3 und LiCl . Nimmt man den farblosen Rückstand jedoch in THF auf, so zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ -Signal bei 335 Hz; Zusatz von Me_3SiCl führt unmittelbar zur Bildung von CpSiMe_3 (392/-3,0 Hz im Flächenverh. 5/9). Außer durch sein ^1H -NMR-Spektrum wird CpSiMe_3 nach erfolgter Destillation durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem authentischer Substanz identifiziert.

Eine direkte Reinigung des Reaktionsproduktes durch Kristallisation aus Ether oder durch Sublimation im HV gelingt nicht. Zur Reinigung wird deshalb der nach Entfernen des im HV bei RT flüchtigen verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus dem leuchtend gelben Extrakt werden schließlich (nach Entfernen des Extraktionsmittels Pentan) aus Ether bei -78°C 2,8 g (6,5 mmol; 49 % d.Th.) $\text{CpTiCl}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$ kristallisiert.

Charakterisierung von π -cyclopentadienyl[tris(trimethylsilyl)-hydrazido]titan-dichlorid:



Leuchtend gelbe, diamagnetische und luftstabile Kristalle, die sich wenig in Pentan, besser in Ether und gut in THF lösen.

Fp.: 123°C unter Zersetzung

Sublp.: 110°C/10⁻³ Torr

Analysen: C₁₄H₃₂N₂Si₃Cl₂Ti

	C	H	N	Cl	Ti	Molgew.
ber.	38,97	7,47	6,49	16,43	11,10	431,44
gef.	39,20	7,68	6,63	15,8	n.b.	429 *
						430 **

* kryoskopisch ** massenspektrometrisch

¹H-NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C ₅ H ₅	(a) SiMe ₃	(b) SiMe ₃
Ether	392	29,1	24,0
CCl ₄	392	27,3	22,1
Benzol	385	13,3	23,1
CDCl ₃	394	29,5	23,3
Flächenverh.	5	9	18

Massenspektrum:

1. Das Molekül M⁺ (430) tritt nur mit sehr geringer Intensität (ca. 0,1 %, siehe Zerfall) auf. Der intensivste Peak erscheint für M⁺ - 103 (Me₃Si³⁵Cl) = 322 (CpTi³⁵ClBSD)⁺. Das für (CpTiClBSD)⁺ aufgefundene Isotopenmuster wird hier mit dem dafür berechneten verglichen (20 eV; Gesamtintensität = 100 %; berechnet für C₁₁N₂Si₂ClTi):

	320	321	322	323	324	325	326	327	328
ber.	4,44	5,14	44,19	15,16	21,49	5,96	2,93	0,58	0,11 %
gef.	4,57	5,24	44,64	14,74	21,49	5,79	2,89	0,50	0,14 %

2. Zerfall (70 eV)

s.Schema 12 auf S.246

Versuch 21: Thermolyse von π -cyclopentadienyl[tris(trimethylsilyl)hydrazido]titan-dichlorid

Thermolyse: 0,338 g (0,78 mmol) gelbes $\text{CpTiClN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ werden ohne Lösungsmittel im Bombenrohr 50 h lang bei 135°C thermolytisiert. Dabei entstehen rötlich durchscheinende Kristallnadeln und hauptsächlich ein gelb-braunes Öl.

Aufarbeitung: Der entstandene Stickstoff wird zu 0,15 mmol (19,2 % bez. auf einges. Komplex) getöplert. Im HV bei RT Flüchtiges wird in eine kleine Falle kondensiert, in Ether aufgenommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

δ (Hz)	Flächenverh.	mmol	Zuordnung	%
24,0	1	0,61	Me_3SiCl	78
2,9	1	0,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	38

Die quantitative Bestimmung des gebildeten Trimethylchlorsilans erfolgt nach protolytischer Zerstörung als Chlorid²⁸). $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ wird auch durch seine ^1H -NMR-Verschiebung in Benzol, sowie durch freiwerdendes NH_3 (nach Zerstörung mit verd. NaOH) nachgewiesen.

Signale für CpSiMe_3 treten nicht auf. Der Rückstand ist schwer löslich in Ether, leicht jedoch in THF; er ergibt folgende $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in THF):

δ	393	391,5	289	11,2	10,7	8,0	6,2	30	24
Fl.v.	1	1	0,5	0,5	1,5	2	0,5	<u>0,1</u>	<u>0,2</u>

Sublimation bei 100 bis 120°C im HV ergibt 3 Phasen im Sublimationsrohr. Zuerst ein gelbbraunes Öl, in der Mitte rote Kristallspieße und zuunterst gelbe Kristalle (Ausgangsverbindung, unterstrichen in o.a. Spektrum).

Die mittlere und untere Sublimationsphase wird massenspektroskopisch untersucht. Dabei ergibt sich, daß es sich bei der gelben Phase um Ausgangsverbindung ($\text{M}^+ - 108 = 322$) handelt, während es sich bei der mittleren Phase (rote Kristallnadeln) um $(\text{CpTiCl}(\text{NSiMe}_3))_2$ mit dem Molekül $\text{M}^+ = 470$ handeln dürfte, wie ein Vergleich des gefundenen mit dem hierfür berechneten Isotopenmuster ergibt (siehe Isotopenmuster).

Von einer weitergehenden Charakterisierung wurde wegen der nur geringen Ausbeute abgesehen. Auch der Sublimationsrückstand wurde nicht näher untersucht.

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $\text{M}^+ - 15 = 455$ (da der M^+ nur wenig intensiv ist, wird der sehr intensive $\text{M}^+ - 15$ zur Messung herangezogen; IE = 70 eV (bei Niederenergie zu wenig Intensität); Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $\text{C}_{15}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Ti}_2$):

	ber.	gef.		ber.	gef.
451	0,26	*)	458	9,54	9,06
452	0,54	*)	459	7,66	8,42
453	5,30	5,87	460	2,53	2,55
454	6,55	7,02	461	1,17	1,40
455	28,05	28,06	462	0,28	*)
456	14,78	14,67	463	0,06	*)
457	23,30	22,96			

*) peaks werden aufgefunden, liegen aber unter der Messgrenze

2. Zerfall: Der massenspektrometrische Zerfall von $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ ist ähnlich dem von $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ (vgl. dazu Schema 11 auf S.245). Besonders intensive Bruchstücke sind die Massen 455 ($\text{M}^+ - \text{Me}$) bzw. 405 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$).

Versuch 22: Umsetzung von BSD mit π -cyclopentadienyl-titan-trichlorid

Umsetzung: 1,17 g (5,30 mmol) CpTiCl_3 in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 18,5 mmol BSD in 25 ml Ether umgesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Farbumschlag nach Dunkelgrün, aber ohne Stickstoffentwicklung ein. Beim Auftauen auf RT wechselt die Farbe langsam nach Dunkelviolet; gleichzeitig entwickelt sich Stickstoff. Man rührt 15 min bei RT und toplert 8,72 mmol Stickstoff (109 % d.Th.).

Aufarbeitung: Bei RT zieht man im HV Flüchtiges in eine Falle und nimmt vom Kondensat ein ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS,

Tiefelfeld; in Ether) auf. Man findet Signale für Me_3SiCl (23,5 Hz; 12,62 mmol/79 % d.Th. laut anschließender Chloridtitration²⁸) neben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (2,9 Hz; ca. 0,6 mmol).

Das ^1H -NMR-Spektrum des violetten, öligen Rückstands in Ether/Pentane weist im Silylbereich folgende, breite Signale (Flächenverh.) auf: 22,5 Hz (1), 12,3 Hz (4), 5,2 Hz (1), 3,1 Hz (0,8) und weitere, untergeordnete Signale bei 18, ± 0 und -3,5 Hz. Im Cp-Bereich findet man ein breites Hauptsignal bei 375 Hz neben untergeordneten, nicht aufgelösten Signalen im Bereich 400 bis 355 Hz.

Ein Kristallisationsversuch aus Ether/Pentane bei -78°C blieb ohne Erfolg (ergab aber in sehr geringer Ausbeute rote, thermostabile, bisher nicht näher untersuchte Kristalle). Bei RT fand über Nacht Zersetzung unter Farbänderung nach Grünbraun und schließlich (nach mehreren Tagen) Orangebraun statt. Das Zersetzungsprodukt entzog sich bislang ebenfalls der Kristallisation und Sublimation.

Die massenspektroskopische Untersuchung (70 und 15 eV) des bereits teilweise thermolysierten Rückstands ergibt ein Molekülion $\text{M}^+ = 462$ ($\text{CpTiH}(\text{BSD})_2$?). Dieses weist ein Isotopenmuster auf, das für eine Fragmentierung nach $\text{M}^+ - 1$ (H) spricht.

Versuch 23: Umsetzung von BSD mit Dicyclopentadienylzirkonium

Umsetzung: 6,78 g (3 mmol) $(Cp_2Zr)_2$, in 10 ml Ether suspendiert, werden in einem Bombenrohr mit 6 mmol BSD in 10 ml Ether bei $-78^{\circ}C$ versetzt und 2 h unter Rühren auf $60^{\circ}C$ erhitzt. Abgesehen von alsbald einsetzender BSD-Thermolyse findet keine Reaktion statt. Der dabei freiwerdende Stickstoff wird nicht bestimmt.

Das 1H -NMR-Spektrum der über dem schwarzen, unlöslichen $(Cp_2Zr)_2$ stehenden, gelblichen Lösung zeigt ausschließlich Signale für BSD-Thermolyseprodukte (vgl. Versuch 25). $(Cp_2Zr)_2$ wird vollständig und unverändert zurückisoliert..

Versuch 24: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)-zirkonium-dichlorid

Umsetzung: 1,48 g (5,07 mmol) Cp_2ZrCl_2 , in 25 ml THF gelöst, werden in einem Glasgabelgerät unter Rühren bei RT mit 9,9 mmol BSD in 25 ml THF umgesetzt. Da bei RT keine Reaktion einsetzt, erwärmt man 1,5 h unter Rühren auf $50 - 60^{\circ}C$. Unter allmählicher Dunkelbraunfärbung und spärlicher Bildung eines schmutzig braunen Niederschlags entwickeln sich 3,29 mmol Stickstoff (34 % d.Th.).

Aufarbeitung: Vom Reaktionsgemisch nimmt man folgendes 1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in THF) auf, das im Silylbereich einen Signalhaufen aufweist, dessen herausragende Signale hier aufgeführt werden:

δ	(Hz)	Flächenverh.	Zuordnung
389	(Singulett)	0,5	Cp_2ZrCl_2 (unumgesetzt)
378	(Multipllett)	0,2	Produkt ?
23,5		1	Me_3SiCl
12,1		1	$(Me_3Si)_4N_4$, $(Me_3Si)_4N_2$
5,5		1,5	$(Me_3Si)_3N_2H$
2,6		0,3	$(Me_3Si)_2NH$
			<u>kein</u> Me_3SiCp !

Im HV kondensiert man bei RT Flüchtiges in eine Falle und bestimmt Me_3SiCl im Kondensat durch Chloridtitration²⁸⁾ zu 3,42 mmol (34 % d.Th.).

Aufgrund des offensichtlich sehr unvollständigen und uneinheitlichen Umsatzes wurde der Kondensationsrückstand nicht aufgearbeitet.

Anmerkung: Auch eine Umsetzung von $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ mit Cp_2ZrCl_2 in Ether verlief (laut ^1H -NMR-Spektrum) sehr uneinheitlich und ergab keine kristallisierbaren oder bis 110°C im HV sublimierbaren Produkte.

Versuch 25: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)-molybdän-dichlorid

Wie in Versuch 24 setzt man BSD in THF mit Cp_2MoCl_2 in THF bei 65°C um. Man beobachtet keine Reaktion und isoliert Cp_2MoCl_2 unverändert zurück, während BSD zu den bekannten Produkten $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und N_2 thermolysiert ist (laut ^1H -NMR-Spektrum und Stickstoffbestimmung)⁷⁾.

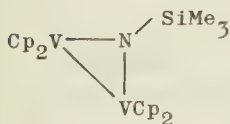
Versuch 26: Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Bis(π -cyclopentadienyl)vanadium

Umsetzung: 1,04 g (5,75 mmol) Cp_2V in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät in der Kälte mit 0,33 g (2,87 mmol) Me_3SiN_3 in 10 ml Ether vereinigt. Erst bei RT setzt langsam Reaktion ein unter zunehmender Verfärbung der anfangs dunkelvioletten Lösung nach Braunrot. Nach 30 stündiger Reaktion bei Raumtemperatur bestimmt man den freigesetzten Stickstoff zu 2,85 mmol (99,3 % bez. auf einges. Me_3SiN_3).

(In einer vorausgegangenen, analogen Umsetzung von Me_3SiN_3 mit Cp_2V im Molverhältnis 1:1 wurden lediglich 50 % Stickstoff bez. auf einges. Me_3SiN_3 freigesetzt).

Aufarbeitung: Zur Isolierung des Reaktionszwischenprodukts $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ unterbricht man obige Reaktion nach ca. 10 h, entfernt am HV bei RT das Lösungsmittel und Reste unumgesetzten Trimethylsilylazids, bringt den festen Rückstand an eine kleine Sublimationsapparatur, entfernt unumgesetztes bzw. durch bereits stattgefundene Thermolyse (s. Versuch 29) freigesetztes Cp_2V durch Sublimation bei $40-50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr und sublimiert schließlich an einen auf -20°C gekühlten "Finger" bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr das rote Produkt $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$. Letzteres wird abschließend bei -78°C aus Ether kristallisiert und in 50-60 %iger Ausbeute erhalten.

Charakterisierung von μ -(trimethylsilyl)imido-bis[π -dicyclopentadienylvanadium]:



Schwarzrote, paramagnetische, metallisch glänzende, sehr luftempfindliche und thermolabile Kristalle. Gut löslich in Ether.

Strukturvorschlag

Fp.: $70-71^\circ\text{C}$ unter Zersetzung (sehr langsame Zersetzung bereits ab ca. 0°C)

Sublp.: $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

Analysen: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NSiV}_2$

	C	H	N	V	Molgew.
ber.	61,46	6,50	3,12	22,67	449,44
gef.	61,34	6,52	3,28	n.b.	s. MS

¹H-NMR-Spektren: paramagnetisch

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 268$ (10 eV), $Cp_2V=NSiMe_3$; Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{13}NSiV$

	267	268	269	270	271
ber.	0,19	78,91	16,14	4,29	0,47
gef.	0,21	79,66	15,72	4,19	0,41

Ein Molekülpeak für $(Cp_2V)_2NSiMe_3$ wird nicht beobachtet.

2. Zerfall (70 eV)

$Cp_2V(NSiMe_3)VCp_2$ ist in der Gasphase offenbar in Cp_2V und $Cp_2VNSiMe_3$ dissoziiert; im Massenspektrum treten hierfür die Molekülpeaks bei 181 bzw. 268 auf, die auch bei Reduzierung der Ionisierungsenergie auf 10 eV verbleiben. Die Auftrettsenergie für $M^+ = 268$ liegt bei etwa 8 eV (grob gemessen, CH 7). Beim Heizen der Ionenquelle (nicht aber des Substanzvorratsgefäßes!) steigt die Intensität des Peaks $M^+ = 268$ an.

Metastabile Banden werden für folgende Übergänge aufgefunden:

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralt.
264	264,01	268 - 2 = 266	H ₂
262	262,02	266 - 2 = 264	H ₂
238,5	238,84	268 - 15 = 253	CH ₃
224	223,89	253 - 15 = 238	CH ₃
106,5	106,57	268 - 99 = 169	(CNSiMe ₃)?
174,1	174,11	203 - 15 = 188	CH ₃
165,0	165,02	169 - 2 = 167	H ₂

Zum Zerfall s. auch Schema 9 auf S.243.

Versuche 27-28: Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Bis(η -cyclopentadienyl)chrom; Umsetzung von BSD mit Dicyclopentadienyl-zinn

Wie in Versuch 26 beschrieben, wurden 0,68 g (3,74 mmol) Cp_2Cr und 0,86 g (7,48 mol) Me_3SiN_3 in je 25 ml Ether bei RT miteinander umgesetzt. Reaktion wurde nicht beobachtet (keine Farbbänderung!), ebensowenig wurde Stickstoff freigesetzt.

Eine analoge Umsetzung von Cp_2Sn mit Me_3SiN_3 im Bombenrohr bei 140°C blieb ebenfalls erfolglos. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß nach mehrstündiger Thermolyse bei 140°C die Ausgangssubstanzen unverändert vorlagen.

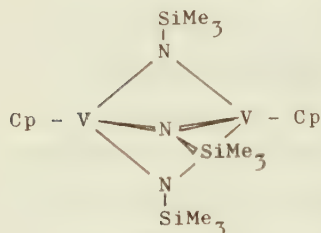
Versuch 29: Thermolyse von μ -(trimethylsilyl)imido-bis(π -dicyclopentadienyl-vanadium)

Vorbemerkung: $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ zersetzt sich ohne Stickstoffentwicklung bei Raumtemperatur mit und ohne Lösungsmittel langsam unter Bildung von Cp_2V und Thermolyseprodukten von $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$. Die Thermolyse von $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{NSiMe}_3$ wurde deshalb in Anwesenheit von Me_3SiN_3 durchgeführt um freiwerdendes Cp_2V abzufangen (s. Versuch 26).

Thermolyse: In einem Bombenrohr aus Glas vereinigt man 1,66 g (3,70 mmol) $\text{Cp}_2\text{V}(\text{NSiMe}_3)\text{VCp}_2$ in 25 ml Ether mit 0,45 g (3,92 mmol) Me_3SiN_3 . Die anfangs dunkelrote Lösung ändert im Verlauf mehrerer Tage bei RT ihre Farbe langsam nach Braun, während ein schwarzbrauner Niederschlag ausfällt. Nach 2 Monaten öffnet man das Rohr und bestimmt den Stickstoff zu 3,17 mmol (81 % bez. auf einges. Me_3SiN_3).

Aufarbeitung: Bei RT kondensiert man am HV das Lösungsmittel und eventuell entstandene flüchtige Produkte in eine Falle (-196°C). Gegen Ende der Kondensation geht eine geringe, nicht bestimmte Menge einer violetten Festsubstanz (Cp_2V) über. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats ist im Silylbereich signalfrei (kein Me_3SiN_3), während Signale für C_5H_6 (388/173 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether; Flächenverhältnis 2/1) auftreten. Die Sublimation des Kondensationsrückstands bei $80\text{--}90^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ ergibt eine braune Substanz $(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3$ in etwa 10 %iger Ausbeute.

Charakterisierung von [Tris- μ -(trimethylsilyl)imido]bis(π -cyclopentadienylvanadium):



Braune, diamagnetische, luftempfindliche Kristalle. Gut löslich in Ether, Benzol u.ä.

Fp.: n.b.

Sublp.: $80^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$

^1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lösungsm.	C_5H_5	SiMe_3
Ether	353	10,9
d_8 -Toluol	352	11,5
Flächenverh.	10	27

Massenspektrum:

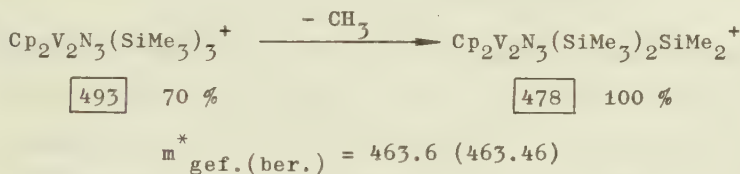
1. Isotopenmuster des $\text{M}^+ = 493$ (13 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $\text{C}_{19}\text{N}_3\text{Si}_3\text{V}_2$

	492	493	494	495	496	497
ber.	0,30	61,59	24,02	10,93	2,61	0,55
gef.	*	61,57	24,36	10,49	2,91	0,68

* Peak ist vorhanden, liegt aber unter der Messgrenze

2. Zerfall (70 eV)

Das Massenspektrum weist keine charakteristische Fragmentierung (abgesehen vom $M^+ - 15$) auf. Im Massenbereich unter 390 ist jede Masse zu etwa 1 % bis 3 % (schwankend in 15er Schritten) belegt.



Versuch 30: Umsetzung von Bis(η -cyclopentadienyl)[tris- μ -(trimethylsilyl)imido]divanadium mit Methanol

a) Umsetzung mit Methanol im Molverhältnis 1:1 (in Ether)

In einem NMR-Rohr setzt man $(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3$ in Ether bei RT mit Methanol im Molverhältnis von etwa 1:1 um. Die Reaktion verläuft rasch unter Rotfärbung; nach 15 min ergibt sich das folgende ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) für die entstandene "Additionsverbindung" (es entsteht kein MeOSiMe_3):

δ Hz (Flächenverh.)		Zuordn.	Charakterisierung, Struktur- vorschlag
Vers. 30 a Lsm.: Ether	Vers. 30 b ds-Toluol		
357 (5)	353 (5)	A	Rote, diamagnetische Kristalle, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{OSi}_3\text{V}_2$ Molgew. 525,
355 (5)	348 (5)	B	
	192 ? (3)	C	
19,9 (18)	20,5 (18)	D	$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \text{ (D)} \\ \\ \text{Cp} - \text{V} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} - \text{V} - \text{Cp} \\ \quad \quad \quad \\ \text{MeO} \quad \quad \quad \text{SiMe}_3 \text{ (D)} \end{array}$
-8,8 (9)	-2,7 (9)	E	

Bei RT zieht man im HV das Lösungsmittel ab und untersucht die zurückbleibenden, roten Kristalle massenspektroskopisch; es tritt ein Molekülion $M^+ = 525$ auf (70 und 15 eV).

b) Umsetzung mit Methanol im Molverhältnis 1:3
(in d_8 -Toluol)

Im NMR-Rohr setzt man $(CpV)_2(NSiMe_3)_3$ in d_8 -Toluol bei RT mit Methanol im Molverhältnis von etwa 1:3 um und verfolgt die Umsetzung 1H -NMR-spektroskopisch. Wie in Vers. 30a bildet sich rasch unter Rotfärbung die "Additionsverbindung" $[Cp(MeO)V](NSiMe_3)_2[V(NHSiMe_3)Cp]$ mit den o.a. Verschiebungen (s. Vers. 30a). Nach einiger Zeit nehmen die Signale der "Additionsverbindung" zugunsten neuer Signale ab; man beobachtet u.a. das Auftreten von $MeOSiMe_3$ (196 Hz (3), 3,6 Hz (9) in d_8 -Toluol gegen iTMS, Tieffeld). Man beläßt über Nacht bei RT und zieht dann im HV Flüchtliges in eine kleine U-Falle. Im Kondensat wird $MeOSiMe_3$ 1H -NMR-spektroskopisch, NH_3 durch Bläuung von Lackmuspapier nachgewiesen. Im Rückstand erhält man (laut 1H -NMR-Spektrum in annähernd quantitativer Ausbeute) braunrotes, kristallines diamagnetisches $[Cp(MeO)VNSiMe_3]_2$ mit dem folgenden 1H -NMR-Spektrum, bzw. Massenspektrum:

1H -NMR-Spektrum:

δ (Hz) in d_8 -Tol.	Flächen- verh.	Zu- ordnung	Strukturvorschlag
341	5	Cp	
189	3	OMe	
23	9	SiMe ₃	

oder: terminale Me_3SiN - bzw.
brückenbindende MeO -Liganden

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 468$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $[C_5H_5(H_3CO)VNSi(CH_3)_3]_2$

	467	468	469	470	471	472
ber.	0,33	67,92	21,71	8,32	1,51	0,21 %
gef.	0,2	67,6	21,0	8,8	1,9	0,5 %

2. Zerfall (70 eV) :

a) s. Schema 10 auf S.244

b) metastabile Banden :

m^+ gef.	m^+ ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
283,5	283,11	468 - 104 = 364	MeOSiMe ₃
306,5	306,47	364 - 30 = 334	C ₂ H ₆
358,6	358,58	388 - 15 = 373	CH ₃
373,5	373,56	403 - 15 = 388	CH ₃

Anmerkung: Als geringe Verunreinigung tritt ein $M^+ = 525$ (s. Vers. 30a) auf.

Versuch 31: Umsetzung von BSD mit Bis(η -cyclopentadienyl)-vanadium

a) Umsetzung bei tiefer Temperatur

Umsetzung: In einem Gabelgerät vereinigt man bei -78°C unter Rühren 4,65 mmol BSD in 25 ml Ether mit 0,84 g (4,65 mmol) Cp_2V in 25 ml Ether. Es bildet sich augenblicklich und ohne Stickstoffentwicklung eine dunkelgrüne, homogene Lösung.

Aufarbeitung: Man zieht im HV bei etwa -30°C den Ether ab; es bleiben schwarzgrüne Kristalle zurück, die sich aus wenig Ether oder besser aus Pentan umkristallisieren lassen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Produkt ist extrem luftempfindlich (verpufft an der Luft unter Feuererscheinung) und thermolabil: oberhalb etwa -20°C wandelt es sich in das thermostabile Isomere $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ (braunrot) um.

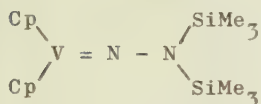
b) Umsetzung bei höherer Temperatur

Umsetzung: Wie unter a) beschrieben werden 4,65 mmol BSD mit 4,65 mmol (0,84 g) Cp_2V in insgesamt 50 ml Ether bei -78°C umgesetzt. Das anfangs dunkelgrüne Reaktionsgemisch verfärbt sich beim Erwärmen ab etwa -20°C nach Braunrot. Man läßt auf RT auftauen und rührt noch 0,5 h. Bei der Reaktion entsteht 0,1 mmol Stickstoff (2 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Aus dem Reaktionsgemisch wird durch Kristallisation bei -78°C 1,40 g (3,95 mmol, 85 % d.Th.) analysenreines $\text{Cp}_2\text{VN}_2(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnen, das in schönen, rotbraunen Spießen anfällt.

Anmerkung: $\text{Cp}_2\text{VN}_2(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert nicht mit weiterem BSD.

Charakterisierung von Bis(π -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]vanadium:



Dunkelrotbraune, paramagnetische Kristallnadeln, die sehr luftempfindlich sind, Gut löslich in Ether, Pentan, Benzol u.ä.

Fp.: 76-78°C

Sublp.: 80°C/10⁻³ Torr

Röntgenstruktur⁶³⁾: s. dazu Kap. 2.1.1.b.

Analysen: C₁₆H₂₈N₂Si₂V

	C	H	N	V	Molgew.
ber.	54,05	7,93	7,88	14,33	355,53
gef.	51,97	7,68	7,91	n.b.	355 (MS)

¹H-NMR-Spektrum: paramagnetisch

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des M⁺ = 355 (15 eV), Gesamtintensität = 100 %.

berechnet für C₁₆N₂Si₂V

	354	355	356	357	358	359
ber.	0,17	69,75	20,73	7,79	1,37	0,19 %
gef.	0,25	71,04	20,06	7,19	1,25	0,21 %

2. Zerfall (70 eV):

a) s.Schema 3 auf S.116

b) metastabile Banden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
235	234,90	290 - 29 = 261	C ₂ H ₅
231	230,87	260 - 15 = 245	CH ₃
225	224,89	254 - 15 = 239	CH ₃
216	215,92	245 - 15 = 230	CH ₃
200,7	200,98	230 - 15 = 215	CH ₃
185,0	185,02	189 - 2 = 187	H ₂
183,0	183,02	187 - 2 = 185	H ₂
129	128,98	254 - 73 = 181	SiMe ₃
122,6	122,51	174 - 28 = 146	N ₂
117,7	117,54	146 - 15 = 131	CH ₃
116,1	116,17	282 - 101 = 181	N ₂ SiMe ₃
85,3	85,28	355 - 181 = 174	Cp ₂ V
74,3	74,34	181 - 65 = 116	Cp
58,6	58,63	174 - 73 = 101	SiMe ₃
36,5	36,50	146 - 73 = 73	SiMe ₃
od.	36,42	116 - 51 = 65	V
30,7	30,63	174 - 101 = 73	N ₂ SiMe ₃

Anmerkung: für die Wasserstoffabspaltungen 254 bis 248 werden metastabile Banden (m*) aufgefunden, die sich nicht auflösen lassen, da sie zu dicht beieinander liegen.

c) Umwandlung von grünem Bis(π-cyclopentadienyl)-[bis(trimethylsilyl)diazen]vanadium in rotbraunes Bis(π-cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)-isodiazen]vanadium

1,24 g (6,85 mmol) Cp₂V werden in einem Bombenrohr mit 6,85 mmol BSD in 25 ml Ether wie unter a) bei -78°C vereinigt. Man rührt bis zur vollständigen Abreaktion etwa 1 h bei -60°C und zieht dann bei -30°C am HV den Ether vollständig ab. Zurück bleiben grünschwärze Kristalle.

Nun kühlt man auf -196°C, evakuiert, schmilzt das Rohr ab, wickelt es in der Kälte in schwarzes, zum vollkommenen Lichtausschluß ausreichendes Papier ein und erwärmt es anschließend auf RT. Nach 1 h

kühlt man erneut auf -196°C , wickelt das Bombenrohr aus und stellt fest, daß sich der anfangs grüne Komplex vollständig in den isomeren braunroten umgewandelt hat. Bei der Thermolyse entstehen 0,27 mmol Stickstoff (4 % bez. auf eingese. Komplex).

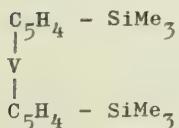
Die Umwandlung erfolgt somit bereits thermisch, nicht photochemisch.

Versuch 32: Darstellung von Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]vanadium

Umsetzung: In einem Dreihalskolben gibt man langsam 10 g (60 mmol) VCl_3 unter kräftigem Rühren bei RT zu 30,5 g (210 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Li}$ in 250 ml THF. Dabei beobachtet man Dunkel färbung und leichte Erwärmung. Nach Beendigung der Zugabe kocht man 5 h am Rückfluß und zieht dann bei HV/RT Flüchtiges ab. Zurück bleibt ein öliges, violettcs Produkt.

Aufarbeitung: Da sich eine Sublimation als unmöglich erweist, destilliert man das Produkt bei etwa $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr aus dem Reaktionskolben. Das Destillat wird in einem Gabelstück in 50 ml Ether aufgenommen und 3 mal bei -78°C kristallisiert. Man erhält 13,60 g (41,85 mmol, 70 % d.Th. Reinausbeute) schöner, hellvioletter Kristalle $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{V}$.

Charakterisierung von Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-vanadium:



Hellviolette, sehr luftempfindliche und paramagnetische Kristalle, die sich leicht in Ether lösen.

Fp.: ca. $40-50^{\circ}\text{C}$

Sdp.: $90-100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr

^1H -NMR-Spektrum: paramagnetisch

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $\text{M}^+ = 325$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $\text{C}_{16}\text{Si}_2\text{V}$

	324	325	327	328	329	330
ber.	0,17	70,25	20,37	7,70	1,33	0,18 %
gef.	0,22	71,51	19,80	7,26	1,10	0,11 %

2. Die Substanz ist massenspektroskopisch rein. Der Peak $\text{M}^+(325)$ ist der weitaus intensivste.

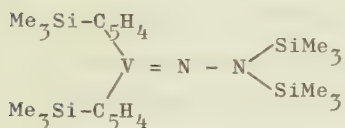
Versuch 33: Umsetzung von BSD mit Bis[π -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]vanadium

Umsetzung: In einem Gabelgerät vereinigt man bei -78°C 6,0 mmol BSD in 25 ml Ether unter Rühren mit 2,07 g (6,37 mmol)

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{V}$. Man erhält eine dunkelviolette Lösung. Die Reaktion setzt bei etwa -60°C unter Braungelbfärbung ein und scheint bei -40°C beendet zu sein. Man beobachtet keine andersfarbige (grüne) Zwischenstufe, sondern einen kontinuierlichen Übergang von Violett nach Braungelb. Bei der Reaktion bilden sich 0,18 mmol Stickstoff (3 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Bei RT zieht man am HV Flüchtiges in eine Falle und nimmt von diesem Kondensat ein ^1H -NMR-Spektrum auf, das keine Signale aufweist (außer denen des Ethers). Der Rückstand wird zweimal aus jeweils wenig Pentan kristallisiert (-78°C). (Kristallisation aus Ether gelingt nicht.) Man erhält 1,29 g (2,58 mmol Reinausbeute; 43 % d.Th.) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{VN}_2(\text{SiMe}_3)_2$ in schwarzbraunen Nadeln.

Charakterisierung von Bis[η -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-
[bis(trimethylsilyl)isodiazen]vanadium:



Schwarzbraune, extrem luftempfindliche, paramagnetische Kristallnadeln, die sich außerordentlich gut in Ether, Pentan, Benzol u.ä. lösen.

Fp.: 38-40°C

Sdp.: ca. 100°C/10⁻³ Torr

Analysen: C₂₂H₄₄N₂Si₄V

	C	H	N	V	Molgew.
ber.	52,91	8,88	5,60	10,11	499,43
gef.	51,50	8,65	5,39	n.b.	499 (MS)

¹H-NMR-Spektrum: paramagnetisch

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des M⁺ = 499 (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für C₂₂N₂Si₄V

	498	499	500	501	502	503	504
ber.	0,13	54,80	26,04	13,62	4,07	1,13	0,20 %
gef.	0,2	57,0	25,9	12,6	3,5	0,7	0,2 %

2. Zerfall (70 eV)

Es werden nur die intensivsten Peaks aufgeführt.

m ⁺ /e	relative Intensität	Zerfallsschritt	Ion
499	9		M ⁺
325	62	499 - 174 = 325	(C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ V ⁺
174	7	499 - 325 = 174	BSD ⁺
73	100	verschiedene	SiMe ₃ ⁺

Für den Übergang 499 - 174 = 325 wird eine metastabile Bande bei 211 bis 212 (breit, intensiv) aufgefunden; man berechnet hierfür einen m* = 211,67.

Versuch 34: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)-vanadium-dichlorid

Umsetzung: 0,75 g (3,0 mmol) Cp_2VCl_2 in 10 ml THF werden in einem Gabelgerät mit 6,0 mmol BSD in 10 ml THF 1 h lang bei 50-60°C unter Rühren umgesetzt. Farbänderung tritt nicht auf; es findet offensichtlich keine Reaktion statt. Der gebildete Stickstoff wird zu 0,45 mmol (7,5 % bez. auf einges. BSD) getöplert.

Aufarbeitung: Bei RT zieht man im HV Flüchtiges in eine Falle. Dabei geht unverbrauchtes BSD (hellblau) über. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats weist außer dem Signal für BSD lediglich kleine Signale der BSD-Thermolyseprodukte Bis(trimethylsilyl)-amin und Tris(trimethylsilyl)hydrazin auf; Signale für Me_3SiCl bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$ treten nicht auf (s. Versuch 13). Cp_2VCl_2 wird durch Kristallisation aus Ether/THF zurückgewonnen.

Versuch 35: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)dilithium-hydrazid mit Bis(π -cyclopentadienyl)vanadium-dichlorid

Umsetzung: 1,17 g (4,66 mmol) Cp_2VCl_2 , in 10 ml Ether suspendiert, werden mit 1,05 g (5,53 mmol) $\text{Li}_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$, in 10 ml Ether suspendiert, in einer Gabel unter Rühren bei RT vereinigt. Die Reaktion setzt sofort unter Verfärbung nach Braun ein. Zur vollständigen Abreaktion rührt man 1 h und töplert dann 1,24 mmol Stickstoff (22 % bez. auf einges. Dilithium-salz).

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT Flüchtiges in eine Falle. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt, daß sich in diesem Kondensat nur Me_3SiCl (1,4 mmol, 30 % bez. auf einges.

Cp_2VCl_2 ; 23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld) befindet. Zur Abtrennung des farblosen Niederschlags wird der dunkelbraune Rückstand in 25 ml Pentan aufgenommen und durch eine kleine, zwischengeschaltete (s. Versuch 41) Fritte filtriert. Dabei verbleibt das farblose Produkt in der Fritte und wird einige Male durch Rückkondensation mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen am HV erhält man 0,55 g farbloses Pulver, das sich aus LiCl und LiCp zusammensetzt: 0,335 g (7,90 mmol, 61 % d.Th.) LiCl und 0,214 g (2,97 mmol, 39 % d.Th.) LiCp. Insgesamt werden also 10,87 mmol (98 % bez. auf eingeg. $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$) Lithiumsalz aufgefunden. (Chlorid wird nach Volhard²⁸⁾ bestimmt; das in Ether und Pentan unlösliche LiCp wird durch seine ^1H -NMR-Verschiebung in THF (341 Hz gegen iTMS, Tieffeld) und Bildung von CpSiMe_3 und LiCl nach Zugabe von Me_3SiCl identifiziert).

Die Aufarbeitung des obigen, braunen Filtrats und die Identifizierung der Reaktionsprodukte scheiterte, da weder eine Kristallisation noch eine Sublimation Erfolg hatte; zudem schloß Paramagnetismus eine ^1H -NMR-spektroskopische Aufklärung aus.

Versuch 36: Umsetzung von Bis(η -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]vanadium mit Methanol

a) Geringer Überschuß an Methanol

Umsetzung: Zu 1,73 g (4,87 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ (braun) in 20 ml Ether werden in einem Gabelgerät unter Rühren bei etwa -40°C 0,21 g (6,56 mmol) MeOH in 10 ml Ether gegeben. Sofort ist eine geringfügige Farbänderung erkennbar, und am Glasrand des Reaktionskolbens bilden sich über der Lösung kleine Kristalle aus. Man läßt auf RT auftauen und rührt 1 h. Bei der Reaktion entsteht kein Stickstoff.

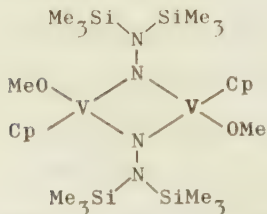
Aufarbeitung: Am HV wird bei RT Flüchtliges in eine Falle kondensiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats zeigt ausschließlich Signale für C_5H_6 (387m/173,5m Hz gegen iTMS, Tieffeld; Flächenverh. 2/1; in Ether; durch Integration gegen C_6H_6 wird das gebildete C_5H_6 zu 3,8 mmol (79 % d.Th.) bestimmt). Der Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen und bei -78°C kristallisiert. Abermalige Kristallisation aus Ether ergibt eine Reinausbeute von 1,15 g (1,79 mmol, 74 % d.Th.) kleiner, hellbrauner Kristallnadeln $(\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD})_2$.

b) Großer Überschuß an Methanol

Umsetzung: 1,06 g (3 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ (braun) in 5 ml Ether und 5 ml MeOH in 10 ml Ether werden wie unter a) beschrieben zur Reaktion gebracht. In diesem Falle bilden sich 0,60 mmol Stickstoff (20 % bez. auf eingesetzten Komplex).

Aufarbeitung: Im Kondensat finden sich 2,9 mmol C_5H_6 (97 %) und 0,8 mmol MeOSiMe_3 (27 %) (^1H -NMR-Verschiebungen s. unter a) bzw. unter Versuch 16; quantitative Bestimmung durch Integration gegen Benzol). Aus dem braunen, öligen Rückstand läßt sich weder durch Kristallisation noch durch Sublimation eine Substanz isolieren.

Charakterisierung von $\text{Bis}[\mu\text{-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{isodiazen}]\text{bis}[\text{methoxy-}\pi\text{-cyclopentadienyl-vanadium}]$:
Strukturvorschlag:



Kleine, hellbraune, diamagnetische und luftempfindliche Kristallnadeln, die sich gut in Ether und Benzol lösen.

Fp.: $213 - 214^\circ\text{C}$

Sublp.: ca. $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

Analysen: $C_{24}H_{52}N_4O_2Si_4V_2$

	C	H	N	V	Molgew.
ber.	44,83	8,15	8,71	15,85	642,93
gef.	45,13	8,15	8,72	n.b.	642 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	Cp	OMe	SiMe ₃
Ether			
Benzol	?	?	22
Flächenverh.			

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 642$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{24}N_4O_2Si_4V_2$

	641	642	643	644	645	646	647
ber.	0,25	52,94	26,73	14,13	4,44	1,26	0,23 %
gef.	0,21	55,43	26,34	13,17	3,69	1,05	0,21 %

2. Zerfall (70 eV):

a) s. Schema 5 auf S.118

b) metastabile Banden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
111,2	111,28	321 - 132 = 189	MeON ₂ SiMe ₃
160,4	160,50	642 - 321 = 321	Cp(MeO)VN ₂ (SiMe ₃) ₂
183,0	183,02	187 - 2 = 185	H ₂
185,0	185,02	189 - 2 = 187	H ₂
291,5	291,70	321 - 15 = 306	CH ₃

Versuch 37: Umsetzung von grünem Bis(π -cyclopentadienyl)[bis-(trimethylsilyl)diazon]vanadium mit Methanol

Umsetzung: 14 mmol frisch bereitetes $\text{Cp}_2\text{V}\cdot\text{BSD}$ (grün) in 25 ml Ether werden in einer Gabel mit 28 mmol (0,89 g) MeOH in 25 ml Ether bei -78°C umgesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Farbumschlag nach Braungelb ein. Nach 14 h Rühren bei -78°C wird der gebildete Stickstoff zu 2,52 mmol getöplert. Anschließend bringt man rasch auf RT, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches nach Dunkelbraun wechselt. 5 stündiges Rühren bei RT ergibt nochmals 2,57 mmol Stickstoff (insgesamt 5,09 mmol Stickstoff; 36 % bez. auf eingesetzten Komplex).

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT alle flüchtigen Bestandteile in eine Falle. Dabei bilden sich abermals 0,11 mmol Stickstoff, außerdem geht bereits etwas Cp_2V (violett) mit über. Das ^1H -NMR-Spektrum vom Fallenkondensat weist 8 mmol (28 %) C_5H_6 und 17 mmol (61 %) MeOSiMe_3 (387/173 Hz gegen iTMS, Tieffeld, im Flächenverh. 2/1 bzw. 202/3,2 Hz gegen iTMS, Tieffeld, im Flächenverh. 3/9; Integration gegen Benzol) als flüchtige Produkte auf, die durch ^1H -NMR-Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden. Der schwarzbraune, ölige Rückstand wird unter gleichzeitigem Töplern des entstehenden Stickstoffs der HV-Sublimation bis 100°C unterworfen. Dabei geht eine beträchtliche, jedoch nicht bestimmte Menge Cp_2V über und es entstehen 0,11 mmol Stickstoff; abgesehen von Cp_2V sublimieren keine weiteren Reaktionsprodukte. Eine Kristallisation des Sublimationsrückstands bleibt ebenfalls erfolglos. Der schwarzbraune Rückstand ist paramagnetisch, was die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums ausschließt.

Versuche 38-40: Umsetzung von Bis(η -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]vanadium mit Trimethylelement-halogenid

[element = stannyl (V. 38), germyl (V. 39), silyl (V. 40)]

38) Umsetzung mit Trimethylstannylchlorid

Umsetzung: In einem Gabelgerät vereinigt man bei -78°C 1,80 g (9,10 mmol) Me_3SnCl in 25 ml Ether unter Rühren mit 1,71 g (4,55 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Ether. Bei etwa -20°C setzt die Reaktion unter geringer Farbänderung ins Rötliche ein; gleichzeitig fallen rote Mikrokristalle aus. Man bringt das Reaktionsgemisch auf RT und rührt etwa 1 h. Es bildet sich kein Stickstoff.

Aufarbeitung: Bei RT zieht man am HV Flüchtliges in eine Falle und nimmt von diesem Kondensat folgendes ^1H -NMR-Spektrum auf (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether; Integration gegen Benzol):

δ (Hz)	Flächenverh.	mmol	Zuordnung
32	9	4,5	Me_3SnCl
361/1,2	5/9	4,5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{SnMe}_3$

Me_3SnCl und $\text{Me}_3\text{SnC}_5\text{H}_5$ werden durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Der Rückstand wird aus etwa 60 ml Ether bei -78°C kristallisiert; man erhält 1,02 g (70 % d.Th.) rotes $(\text{CpVClBSD})_2$ in Form kleiner Kristallspeie. Das Produkt ist identisch mit dem aus der Umsetzung von äquimolaren Mengen an $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ und HCl gewonnenen (s. Versuch 41 b).

Charakterisierung von $[\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (rot): s. Versuch 41

39) Umsetzung mit Trimethylgermylchlorid

Umsetzung und Aufarbeitung: Me_3GeCl reagiert über Nacht bei RT mit $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ wie unter a) beschrieben quantitativ zu $[\text{CpVCln}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Die Identität des Produkts mit dem in den Versuchen 38 und 41 b isolierten wird durch IR-spektroskopischen Vergleich gesichert.

40) Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid

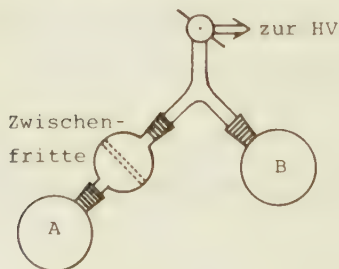
Umsetzung: 0,91 g (2,56 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Ether vereinigt man wie unter Versuch 38 beschrieben mit 0,27 g (2,56 mmol) Me_3SiCl und rührt über Nacht bei RT. Es findet keine Reaktion statt.

Aufarbeitung: Bei RT zieht man am HV Ether und unumgesetztes Me_3SiCl (23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) in eine Falle, während 0,91 g $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ zurückisoliert werden.

Versuch 41: Umsetzung von Bis(π -cyclopentadienyl)[trimethylsilyl]isodiazen]vanadium mit etherischer Salzsäure

a) Starker Salzsäureüberschuß

Umsetzung: 2,40 g (7,38 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Ether (Kolben B) werden in nebenstehendem Gabelgerät mit zwischenge-



schalteter Glasfritte bei etwa -30°C mit 37 mmol etherischer HCl (28 ml) (Kolben A) unter Rühren versetzt. Es entsteht sofort ein hellgrüner Niederschlag in einer braunen Lösung. Nach

beendigter Zugabe rührt man noch bis sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, und töplert dann 0,17 mmol Stickstoff (2 % bez. auf eingesetzten Komplex).

Aufarbeitung: Der grüne Niederschlag wird sofort abgefrittet und durch zweimalige Rückkondensation mit Ether gewaschen. Das braune Filtrat (Kolben A) wird zur Vermeidung von Thermolyse sogleich auf -78°C gekühlt. Dabei kristallisiert $(\text{CpVClBSD})_2$ quantitativ in kleinen, hellbraunen Nadeln aus. Nach Entfernen der annähernd farblosen Mutterlauge (Dekantieren in Kolben B), die gemeinsam mit dem grünen Niederschlag aufgearbeitet wird (s. unten), kristallisiert man $(\text{CpVClBSD})_2$ ein weiteres Mal aus Ether bei -78°C . Man erhält eine Ausbeute von 0,51 g (1,75 mmol, 21 % bez. auf eingesetzten Komplex) $(\text{CpVClBSD})_2$ in kleinen, hellbraunen Kristallnadeln.

Nachdem man hellbraunes $(\text{CpVClBSD})_2$ abgetrennt und die Mutterlauge mit dem grünen, in der Fritte befindlichen Niederschlag vereinigt hat, kondensiert man im HV bei RT flüchtige Produkte und Lösungsmittel in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats zeigt nur Signale für Me_3SiCl (23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) und C_5H_6 (388/175 Hz gegen iTMS, Tieffeld, im Flächenverh. 2/1; in Ether). Durch Titration wird das in diesem Kondensat enthaltene Chlorid (Me_3SiCl und evtl. überschüssiges HCl) zu 15 mmol ermittelt.

Der grüne Rückstand wird mit 2 n NaOH versetzt, unter Erwärmen gerührt und dann der Kondensation im HV unterworfen - anfangs bei RT, zuletzt bei ca. $50-60^{\circ}\text{C}$. Dabei geht auch Hydrazin über (bromatometrisch²¹⁾ 1,39 mmol; 19 % bez. auf einges. Komplex).

Der grüne Rückstand eines anderen, identischen Ansatzes wird aus Ethanol umkristallisiert und ergibt grünes Cp_2VCl_2 , das durch Analyse und IR-Spektrum³⁰⁾ identifiziert wird.

Charakterisierung von hellbraunem $(\text{CpVClBSD})_2$: s. folg. Seite

b) Äquimolare Salzsäuremenge

Umsetzung: Zu 1,98 g (5,58 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Ether gibt man in einem Gabelgerät bei etwa -30°C langsam 5,6 mmol HCl in 25 ml Ether unter Rühren. Man erhält ein dunkelbraunes, homogenes Reaktionsgemisch, das sich beim Auftauen auf RT nach Dunkel-"gift"-grün verfärbt. Im Verlauf einer weiteren Stunde Rühren bei RT wechselt die Farbe wiederum nach Braun; gleichzeitig fällt ein blauer (Cp_2VCl) und ein roter $[\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$ Niederschlag. Man rührt über Nacht bei RT und töplert den gebildeten Stickstoff dann zu 0,63 mmol (11,3 % bez. auf einges. Komplex).

Aufarbeitung: Bei RT im HV Flüchtliges wird in eine Falle kondensiert. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats weist folgende Signale auf (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether; Integration gegen Benzol):

δ (Hz)	Flächenverh.	mmol	Zuordnung
388/174	2/1		C_5C_6
23,5		0,6	Me_3SiCl
2,9		0,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Da sich die im Kondensationsrückstand befindlichen Produkte mittels Kristallisation nur unbefriedigend trennen lassen, extrahiert man rotes $(\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2)_2$ mit Pentan und kristallisiert es abschließend aus Ether um. Man erhält rotes, kristallines $(\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2)_2$.

Das bei der Extraktion zurückbleibende, blaue Cp_2VCl wird aus Ether umkristallisiert und dann durch sein Massenspektrum identifiziert (Isotopenmuster und Zerfall).

Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

Charakterisierung der isomeren Komplexe $[\text{CpVCln}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$:

Roter Komplex (aus Vers. 38,39 u. 41b)

Bis[μ -tris(trimethylsilyl)isodiazen]bis(π -cyclopentadienylvanadiumchlorid):

Rote, luftempfindliche, diamagnetische Kristalle, die sich gut in Ether, THF, Benzol u.ä. lösen.

Fp.: 214-216°C

Sublp.: 130°C/10⁻³ Torr

Hellbrauner Komplex (aus Vers. 41a)

μ -dichloro-bis[π -cyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)isodiazen-vanadium]:

Hellbraune, in frisch bereitetem Zustand nicht sehr luftempfindliche, diamagnetische Kristallnadeln, die in Ether, THF, Benzol u.ä. löslich sind.

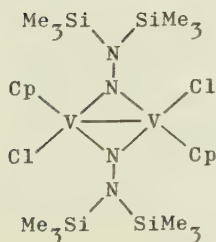
Zersetzt sich sehr langsam bei RT (rascher in Lösung).

Fp.: Sichtbares Einsetzen der Zersetzung ab etwa 90°C.

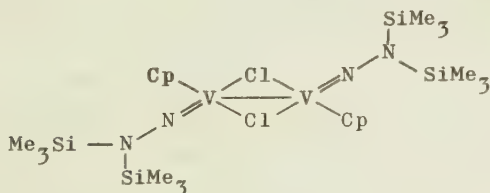
Bei 198°C rasche Zers.

Sublp.: Zers.

Strukturvorschläge



cis od. trans ?



cis od. trans ?

Analysen: $C_{22}H_{46}N_4Cl_2Si_4V_2$

		C	H	N	Cl	V	Molgew.
	ber.	40,54	7,11	8,59	10,88	15,63	651,76
<u>Roter Kompl.</u>							
aus Vers.11b	gef.	40,78	7,06	8,83	10,61	n.b.	650 (MS)
<u>Roter Kompl.</u>							
aus Vers.38	gef.	41,06	7,02	7,32	10,70	n.b.	650 (MS)
<u>Hellbrauner</u>							
Komplex aus							
Versuch 41a	gef.	38,15	6,73	7,79	10,56	n.b.	650 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	Roter Komplex		Hellbrauner Komplex	
	C_5H_5	$SiMe_3$	C_5H_5	$SiMe_3$
Ether			372	21,5
Benzol	?	14,5	356	8,9
d_8 -Toluol			356	10,0
Flächenverh.			5	18

Massenspektren:

1. Isotopenmuster des jeweiligen $M^+ = 650$ (20 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{22}H_{46}N_4Cl_2Si_4V_2$

	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658
ber.	0,15	31,20	15,15	27,81	12,02	8,88	3,18	1,23	0,32	0,07
Roter K. aus Vers. 41b u. 38										
gef.	0,1	32,4	15,1	27,9	11,4	8,5	3,0	1,1	0,4	**
Hellbrauner K. aus Vers. 41a										
gef.	0,1	32,3	14,9	28,6	11,8	8,7	2,5	1,2	0,3	**

** wird aufgefunden, liegt aber unter der Messgrenze

2. Zerfall (70 eV):

a) Roter Komplex (aus Vers. 38 u. 41b):

Zerfallsschema 6 auf S.119:

Dazu werden folgende metastabile Banden aufgefunden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
110	[109,91 109,23]	325 - 136 = 189 327 - 138 = 189	$^{35}\text{ClN}_2\text{SiMe}_3$ $^{37}\text{ClN}_2\text{SiMe}_3$
162	[162,50 162,00 164,00]	650 - 325 = 325 652 - 325 = 327 652 - 327 = 325	$^{35}\text{ClVCpBSD}$ " $^{37}\text{ClVCpBSD}$
164	[163,50]	654 - 327 = 327	"
183,0	183,02	187 - 2 = 185	H_2
185,0	185,02	189 - 2 = 187	H_2
231	230,86	260 - 15 = 245	CH_3

Anmerkung: Die metastabilen Banden 162 bis 164 sind nicht aufgelöst.

b) Hellbrauner Komplex (aus Vers. 41a):

Zerfallsschema 7 auf S.120

Dazu werden folgende metastabile Banden aufgefunden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
23,8	[23,79 23,58]	224 - 151 = 73 226 - 153 = 73	CpV^{35}Cl CpV^{37}Cl
36,5	36,50	146 - 73 = 73	SiMe_3
od. 36,42		116 - 65 = 51	Cp
60,0	[60,07 59,54]	224 - 108 = 116 226 - 110 = 116	$\text{Me}_3\text{Si}^{35}\text{Cl}$ $\text{Me}_3\text{Si}^{37}\text{Cl}$
84,1	[84,10 83,63 83,17]	360 - 186 = 174 362 - 188 = 174 364 - 190 = 174	$\text{CpV}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ $\text{CpV}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $\text{CpV}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$
88,0	87,94	153 - 37 = 116	^{37}Cl
89,0	89,11	151 - 35 = 116	^{35}Cl
92,6	92,59	327 - 153 = 174	CpV^{37}Cl
93,0	93,15	325 - 151 = 174	CpV^{35}Cl

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
101,8	101,79	224 - 73 = 151	SiMe ₃
110,0	[109,91	325 - 136 = 189	³⁵ ClN ₂ SiMe ₃
	109,23	327 - 138 = 189	³⁷ ClN ₂ SiMe ₃
122,7	122,60	174 - 28 = 146	N ₂
138	[139,37	360 - 136 = 224	³⁵ ClN ₂ SiMe ₃
⋮ *)	138,61	362 - 138 = 224	³⁷ ClN ₂ SiMe ₃
	141,09	362 - 136 = 226	³⁵ ClN ₂ SiMe ₃
141	[140,31	364 - 138 = 226	³⁷ ClN ₂ SiMe ₃
183,0	183,02	187 - 2 = 185	H ₂
185,0	185,02	189 - 2 = 187	H ₂
162	[162,50	650 - 325 = 325	³⁵ ClVCpBSD
⋮ *)	164,00	652 - 325 = 327	"
	162,00	652 - 327 = 325	³⁷ ClVCpBSD
164	[163,50	654 - 327 = 327	"
230,9	230,86	260 - 15 = 245	CH ₃
258,3	258,77	325 - 35 = 290	³⁵ Cl
	257,19	327 - 37 = 290	³⁷ Cl

*) nicht aufgelöst, aber vorhanden!

Versuch 42: Umsetzung von BSD mit rotem Bis[μ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis(π -cyclopentadienyl-vanadiumchlorid)]

Umsetzung: 0,59 g (0,91 mmol) $(\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2)_2$, in 20 ml Ether unvollständig gelöst, werden in einem Gabelgerät bei -78°C mit 1,82 mmol BSD in 5 ml Ether umgesetzt. Unter Rühren taut man rasch auf RT auf; dabei wird keine Reaktion unter evtl. Farbänderung beobachtet. Man rührt 6 h bei RT und töplert 0,18 mmol Stickstoff (10 % bez. auf eingesetztes BSD).

Aufarbeitung: Über Nacht kristallisiert man den unumgesetzten roten Komplex aus, dekantiert die überstehende Lösung und kondensiert bei HV/RT Flüchtliges in eine Falle (-196°C). Dabei geht auch unumgesetztes BSD (hellblau) mit über. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats weist Signale für unumgesetztes BSD und für die flüchtigen BSD-Thermolyseprodukte Bis(trimethylsilyl)hydrazin und Bis(trimethylsilyl)amin auf (s. Versuch 25). Trimethylchlorsilan ist nicht entstanden.

Versuch 43: Umsetzung von rotem Bis[μ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis(π -cyclopentadienyl-vanadiumchlorid)] mit Lithiumamalgam

Umsetzung: ca. 0,5 mmol $(\text{CpVClN}_2(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 10 ml Ether werden in einem 25 ml - Kölbchen mit 1,1 mmol Lithiumamalgam unter Rühren bei RT 48 h lang umgesetzt. Die Reaktion läuft langsam unter Farbumschlag nach Dunkelbraun ab.

Aufarbeitung: Schließlich läßt man absitzen, dekantiert die überstehende, braune Lösung, entfernt bei RT im HV das Lösungsmittel und untersucht den braunen Rückstand massenspektrometrisch (70 und 15 eV). Es wird kein $\text{M}^+ = 580$ für das gewünschte $(\text{CpVBSD})_2$ aufge-

funden, sondern andere chlorfreie, jedoch ungeklärte Moleküle M^+ (616, 542, 468).

Versuch 44: Umsetzung von BSD mit hellbraunem μ -dichloro-bis[η -cyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)isodiazen-vanadium]

Umsetzung: ca. 0,4 mmol hellbraunes $(CpVClBSD)_2$ in 10 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät mit 3 mmol BSD (Überschuß) in 5 ml Ether bei $-78^\circ C$ umgesetzt. Nach Auftauen auf RT setzt die Reaktion unter langsamer Dunkelbraunfärbung ein. Man rührt 1 h bei RT und bestimmt den freigesetzten Stickstoff zu 0,4 mmol.

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT Flüchtiges in eine Falle und findet 1H -NMR-spektroskopisch im Kondensat neben überschüssigem BSD (11,8 Hz) ausschließlich Me_3SiCl (23,5 Hz in Ether gegen $iTMS$, Tieffeld; 0,7 mmol laut Chloridtitration²⁸). Der braune, teils kristalline, teils ölige Rückstand wird massenspektroskopisch untersucht: man erhält ein Massenspektrum (70 und 15 eV), das ein Molekül $M^+ = 464$ für das Reaktionsprodukt $CpVBSD_2$ aufweist (zum Molekülisotopenmuster und Zerfall siehe Versuch 45), teilweise überlagert von einem weiteren Molekül $M^+ = 468$ (?), dessen Intensität bei Reduzierung der Ionisierungsenergie (von etwa 15 eV auf 9,5 eV) rascher abnimmt als die des $M^+ = 464$. Im Verlauf der Messung bei $50^\circ C/5 \cdot 10^{-6}$ Torr reinigt sich das Spektrum zunehmend zugunsten von $CpV(BSD)_2$.

$CpV(BSD)_2$ wurde nicht aus diesem Ansatz isoliert.

Versuch 45: Umsetzung von BSD mit π -cyclopentadienyl-vanadium-trichlorid

Umsetzung: 0,52 g (2,34 mmol) CpVCl_3 , in 10 ml Ether unvollständig gelöst, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 9,3 mmol BSD in 15 ml Ether umgesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Stickstoffentwicklung, Farbumschlag nach Rotbraun und Bildung von sehr wenig feinkristallinem, rotem Niederschlag ein; man rührt 0,5 h bei -78°C , töplert dann 1,43 mmol Stickstoff, erwärmt das Reaktionsgemisch auf RT, rührt nochmals 0,5 h und erhält ein homogenes, orangebraunes Reaktionsgemisch und abermals 1,27 mmol Stickstoff (insgesamt 3,59 mmol; 100 % d.Th.).

Aufarbeitung: Im HV kondensiert man bei RT Flüchtigtes in eine auf -196°C gekühlte Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) des Kondensats weist Signale für Me_3SiCl (23,5 Hz; 5,9 mmol, 84 % d.Th., laut anschließender Chloridtitration²⁸⁾) und für wenig (überschüssiges) BSD (11,8) auf. Den Kondensationsrückstand, dessen ^1H -NMR-Spektrum im Silylbereich eine nur schwer aufzulösende Anhäufung von Signalen (etwa 30 bis 6 Hz; mit den beiden intensivsten Signalen bei 9,1 und 6 Hz) zeigt, nimmt man in wenig Ether auf und kristallisiert bei -78°C .

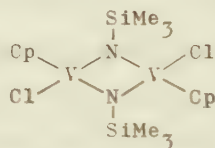
Es ergeben sich nebeneinander zwei Kristallsorten: kleine, rote Kristalle, die massenspektroskopisch als $(\text{CpVClBSD})_2$ ($M^+ = 650$) identifiziert werden (s.Vers.38), und größere, metallisch glänzende, schwarze Kristalle, die ebenfalls massenspektroskopisch untersucht werden. Es tritt ein Molekülpeak $M^+ = 476$ für $(\text{CpVClNSiMe}_3)_2$ auf. Zum Isotopenmuster des Molekülkions $M^+ = 476$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $\text{C}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{V}_2$:

	475	476	477	478	479	480	481	482	482	
ber.	0,19	39,99	12,01	30,04	7,42	7,05	1,72	0,49	0,08	%
gef.	0,4	40,1	11,8	30,5	8,2	6,8	1,7	0,4	-	%

Zum Zerfall s. Schema 11 ; dazu werden folgende metastabile Banden aufgefunden:

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
283	283,31	478 - 110 = 368	Me ₃ Si ³⁷ Cl
⋮	284,50	476 - 108 = 368	Me ₃ Si ³⁵ Cl
⋮	285,21	480 - 110 = 370	Me ₃ Si ³⁷ Cl
286	286,40	478 - 108 = 370	Me ₃ Si ³⁵ Cl
185	185,02	189 - 2 = 187	H ₂
183	183,02	187 - 2 = 185	H ₂

Strukturvorschlag:

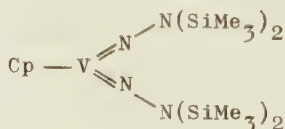


Die Mutterlauge enthält laut Massenspektrum (70 und 15 eV) vor allem CpV(BSD)₂ (M⁺ = 464), dessen Isolierung in Reinsubstanz bisher nicht gelang. Das Molekülion M⁺ = 464 wird teilweise von einem weiteren M⁺ = 468 (Nebenprodukt, ?, s.auch Vers.44) überlagert, das im Verlauf der Messung zwar abnimmt, jedoch nicht vollständig verschwindet.

Zum Zerfall s. Schema 2 ; dazu werden folgende metastabile Banden aufgefunden:

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
261	261,00	464 - 116 = 348	CpV (sehr intensiv!)
318,5	318,65	348 - 15 = 333	CH ₃
122,6	122,51	174 - 28 = 146	N ₂

Strukturvorschlag:



Versuch 46: Umsetzung von Bis(π -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)isodiazen]vanadium mit Silbertetrafluoroborat

Umsetzung: 0,90 g (2,53 mmol) $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Ether setzt man in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 0,53 g (2,73 mmol) AgBF_4 , unvollständig gelöst in 15 ml Ether, um. Unter Silberabscheidung und Stickstoffentwicklung (0,91 mmol) setzt die Reaktion sofort ein. Man läßt auf RT auftauen und bestimmt den erneut gebildeten Stickstoff zu 0,32 mmol (insgesamt 1,23 mmol; 48 % bez. auf einges. Komplex).

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT Flüchtiges in eine Falle und nimmt vom Kondensat ein ^1H -NMR-Spektrum auf, das ausschließlich Signale für Me_3SiF aufweist (etwa 3,5 mmol laut Integration gegen eingewogenes Benzol; Verschiebungen siehe Versuch 12).

Der Rückstand wurde nicht aufgearbeitet.

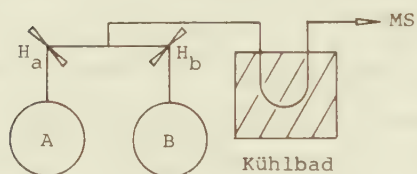
Versuch 47: Umsetzung von Tetrazen mit Bis(π -cyclopentadienyl)-vanadium

Umsetzung: In einem Glasgabelstück vereinigt man bei -78°C unter Rühren 2 mmol Tetrazen in 15 ml Methylenchlorid mit 2 mmol Cp_2V in 15 ml Methylenchlorid. Man erwärmt langsam auf etwa 0°C , ohne daß Reaktion einsetzt. Erst bei ca. 10°C , also einer Temperatur, die über dem Zersetzungspunkt von Tetrazen liegt, findet spontane Reaktion unter Feuererscheinung und Verpuffung statt.

Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

Versuche 48-49: Massenspektroskopische Untersuchung der Reaktion von trans- und iso-Diimin mit Bis(π -cyclopentadienyl)vanadium

Zur Untersuchung der Reaktion von trans-, bzw. iso-Diimin mit Cp_2V wurde die im folgenden kurz beschriebene, nebenstehende Apparatur³¹⁾ verwendet, die direkt mit dem Einlaß des Massenspektrometers verbunden war.



Im Kolben A, der durch den Hahn H_a von der übrigen Apparatur abgetrennt ist, befindet sich massenspektroskopisch reines Cp_2V ; im Kolben B (mit Hahn H_b) befindet sich Lithium-tosylhydrazid, bzw. Cäsium-tosylhydrazid.

Zwischen die beiden Kolben (A und B) und das Massenspektrometer, über das das gesamte System auch evakuiert werden kann, ist ein U-Rohr geschaltet, das beliebig gekühlt werden kann.

Man kühlt den Kolben A auf 2°C und sublimiert im HV (ca. 10^{-6} Torr) solange Cp_2V in das auf -196°C gekühlte U-Rohr, bis eben ein Substanzspiegel entstanden ist. Nun schließt man den Hahn H_a , öffnet H_b , heizt den Kolben B zur Generierung von trans-, bzw. iso-Diimin auf 65° bzw. 55°C und kondensiert 0,5 bzw. 1,5 h lang Diimin zu dem im U-Rohr befindlichen Cp_2V -Spiegel (-196°C).

Während dieser Vereinigung der Reaktionspartner bei -196°C läßt sich im MS (20 eV) keine Besonderheit beobachten (diese und folgende Beobachtungen treffen für die beiden isomeren Diimine gleichermaßen zu. Es gibt keinen signifikanten Unterschied in der Reaktion mit Cp_2V).

Nach Beendigung der Aufkondensation von Diimin (Entfernen des Heizbades unter Kolben B und Schließen des Hahnes Hb) senkt man das Kühlbad am U-Rohr so weit ab, daß nur noch die unterste Krümmung von flüssigem Stickstoff umspült wird; gleichzeitig beobachtet man einen starken Anstieg des N_2 -Peaks ($M^+ = 28$). Nach Abpumpen des freigesetzten Stickstoffs entfernt man das Stickstoffbad vollständig und ersetzt es durch ein Trockeneis-Aceton-Bad; nochmals entwickelt sich Stickstoff (Anstieg des Peaks $M^+ = 28$). Bei langsamem Erwärmen wird bis ca. $-55^\circ C$ Stickstoff frei; ab ca. $-48^\circ C$ tritt ein Peak für C_5H_6 ($M^+ = 66$, $M^+ - 1 = 65$) auf und nimmt bei weiterem Erwärmen an Intensität zu. Schließlich tritt noch ein Peak für unumgesetztes, überschüssiges Cp_2V ($M^+ = 181$, $M^+ - Cp = 116$) auf (ab etwa $-28^\circ C$). Ein Molekülpeak für $Cp_2VN_2H_2$ ($M^+ = 211$) oder Peaks für evtl. gebildete, andere Produkte werden nicht aufgefunden (auch nicht nach Auftauen auf RT und leichtem Erwärmen des U-Rohres).

Im U-Rohr bleibt ein dunkler Ring eines nicht flüchtigen, nicht näher untersuchten Produkts (vermutlich elementares V) zurück.

Anmerkung: Auch Versuche unter veränderten Reaktionsbedingungen, wie z.B.:

- Änderung der Aufkondensationsreihenfolge (indem man zuerst Diimin ins U-Rohr kondensiert und dann erst Cp_2V).
- Änderung der Reaktionstemperatur (man kühlt den im U-Rohr befindlichen Cp_2V -Spiegel auf $-78^\circ C$ und leitet Diimin darüber)
- Änderung der Phasen (man "vereinigt" die Reaktionspartner in der Gasphase bei einem Druck $< 10^{-3}$ Torr und natürlich annähernd gleichen Substanzpartialdrücken)

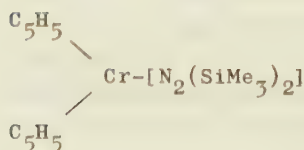
führen zum gleichen Ergebnis wie oben (Bildung von N_2 und C_5H_6 als flüchtige, im MS nachweisbare Produkte).

Versuch 50: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)chrom bei -25°C

Umsetzung: 1,32 g (7,25 mmol) Cp_2Cr und 14,5 mmol BSD in jeweils 25 ml Ether werden in einem Gabelgerät bei -78°C vereinigt und 3 h lang bei -25°C gerührt. Es entsteht eine braunrote Lösung ohne Stickstoffentwicklung.

Aufarbeitung: Bei -20° bis -30°C werden am HV die flüchtigen Bestandteile (überschüssiges BSD und Ether) in eine Falle kondensiert. Im ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats finden sich 7,5 mmol BSD (Integration gegen C_6H_6 ; 11,5 Hz gegen TMS, Tieffeld; in Ether). Zurück bleiben schwarze Kristalle, die sich mehrere Tage lang bei -30°C im Kühlschrank aufbewahren lassen ohne Zersetzung zu zeigen, und die dem BSD-Verbrauch zufolge Cp_2CrBSD sein müssen. Cp_2CrBSD kann besonders gut aus Pentan kristallisiert werden; man bereitet eine bei -20°C gesättigte Lösung und kristallisiert dann unter langsamem Abkühlen auf -78°C . Die Reinausbeute beträgt ca. 80 % d.Th.

Charakterisierung von Bis(π -cyclopentadienyl)chrom-bis(trimethylsilyl)diazen:



Schwarze, extrem luftempfindliche Kristalle, die sich langsam ab -20°C , sehr rasch bei RT zersetzen. Gut löslich in Ether, Pentan, Benzol u.ä.

Fp.: zersetzt sich rasch bei RT

Röntgenstruktur: in Bearbeitung (U.Schubert, TU München)

Versuch 51: Thermolyse von Bis(π -cyclopentadienyl)chrom-bis-(trimethylsilyl)diazen

Thermolyse: 0,22 g (0,63 mmol) Cp_2CrBSD , aus Pentan kristallisiert und am HV einige Zeit bei -20°C getrocknet, werden in einem Bombenrohr aus Glas ohne Zusatz von Lösungsmittel der Thermolyse unterworfen: man bringt rasch auf RT und beobachtet alsbaldiges Einsetzen der Zersetzung unter Bläschenbildung (N_2) und Zerfließen. Nach vollständiger Abreaktion (ca. 1 h) erhält man ein braunes, öliges Reaktionsgemisch und 0,33 mmol Stickstoff (53 % d.Th.).

Aufarbeitung: Die im HV bei RT flüchtigen Produkte zieht man weitestgehend in eine Falle (-196°C). Dabei geht auch eine nicht bestimmte Menge Cp_2Cr mit über. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats zeigt folgende Signale (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether):

δ (Hz)	Flächenverh.	Zuordnung
387 [*] /175	3/1,5	C_5H_6
393 [*] /-2,5	5/9	$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$
2,9	4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
3,6	1	?

* die Signale (breit) überlagern sich, Summe!

Der Rückstand, der sich nicht durch Kristallisation aus Pentan oder Ether auftrennen läßt, wird massenspektrometrisch (70 eV und 13 eV) untersucht. Dabei werden neben weiteren, ungeklärten Reaktionsprodukten Verbindungen aufgefunden, die ihren Molekülisotopenmustern und ihrer Flüchtigkeit entsprechend zwanglos folgendermaßen zugeordnet werden können:

M ⁺	Zuordnung	M ⁺	Zuordnung
138	C ₅ H ₅ SiMe ₃	182	Cp ₂ Cr
210	C ₅ H ₄ (SiMe ₃) ₂	254	CpCrC ₅ H ₄ SiMe ₃
146	(Me ₃ Si) ₂	326	Cr(C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂
161	(Me ₃ Si) ₂ NH	398	Me ₃ SiC ₅ H ₄ Cr(C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂)
218	Me ₃ Si-SiMe ₂ -CH ₂ -SiMe ₃ oder [(Me ₃ Si) ₃ N-15]	582	Cp ₂ Cr ₂ N ₄ (SiMe ₃) ₄ Hauptprod.
		590	Me ₃ SiCrBSD ₂ CrCp
		408	CpCrBSDCrCp ?
		466	C ₅ H ₆ CrBSD ₂

Versuch 52: Umsetzung von BSD mit Bis(π-cyclopentadienyl)chrom bei RT

Umsetzung: 11,77 mmol BSD in 50 ml Ether vereinigt man bei -78°C unter Rühren in einem Glasgabelgerät mit 1,07 g (5,98 mmol) Cp₂Cr, unvollständig gelöst in 15 ml Ether. Man bringt auf RT, rührt über Nacht und erhält ein homogenes, braunrotes Reaktionsgemisch und 3,08 mmol Stickstoff (52 % bez. auf einges. Cp₂Cr).

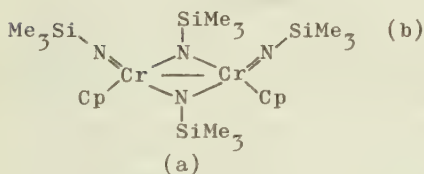
Aufarbeitung: Bei RT kondensiert man am HV Flüchtliges in eine Falle. Dabei gehen weder unumgesetztes BSD noch Cp₂Cr über. Das von diesem Kondensat aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether, gegen Benzol integriert) weist folgende Signale auf:

δ (Hz)	mmol	Zuordnung
388 [*] /173	0,1	C ₅ H ₆
392 [*] /-3,0	1,6	C ₅ H ₅ SiMe ₃
2,9	0,4	(Me ₃ Si) ₂ NH
3,4	0,3	(Me ₃ Si) ₂ O?
3,9	0,4	a-(Me ₃ Si) ₂ NH ₂
8,5	0,1	(-SiMe ₃) ?

^{*} die Signale überlagern sich.

Den zähen, öligen Kondensationsrückstand nimmt man erneut in etwa 25 ml Ether auf und kristallisiert über Nacht bei -78°C . Nach Entfernen der Mutterlauge (diese wird nicht untersucht, dürfte jedoch im wesentlichen Produkte, wie in Versuch 51 gefunden, beinhalten) und abermaliger Kristallisation aus Ether erhält man 0,54 g (0,93 mmol, 31 % bez. auf einges. Cp_2Cr) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$ in Form schöner schwarzvioletter Kristallblättchen.

Charakterisierung von Bis(μ -trimethylsilylimido)bis(π -cyclopentadienyl-trimethylsilylimido)dichrom:



Schwarzviolette, metallisch glänzende, diamagnetische und luftempfindliche Kristalle. Gut löslich in Ether, Benzol u.ä.

Fp. $182-183^{\circ}\text{C}$

Sublp.: $110^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr

Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Cr}_2$

	C	H	N	Cr	Molgew.
ber.	45,33	7,95	9,61	17,84	582,94
gef.	45,09	7,75	9,52	n.b.	582 (MS)

^1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C_5H_5	SiMe_3 (a?)	SiMe_3 (b?)
Ether	336	28,7	-0,5
d_8 -Toluol	332	32.5	-2,0
Flächenverh.	5	9	9

Röntgenstrukturanalyse³⁴⁾: s. Kap. B.2.2.2.b.

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 582$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{22}N_4Si_4Cr_2$

578	ber. 0,10	gef. **)	583	ber. 27,63	gef. 27,7
579	ber. 0,05	gef. **)	584	ber. 16,66	gef. 16,2
580	ber. 3,96	gef. 4,0	585	ber. 6,68	gef. 6,2
581	ber. 2,35	gef. 2,3	586	ber. 2,30	gef. 2,0
582	ber. 39,54	gef. 41,0	587	ber. 0,61	gef. 0,4
			588	ber. 0,12	gef. **)

**) Peaks sind wohl vorhanden,
liegen aber unter der Messgrenze

2. Zerfall (70 eV)

Das Massenspektrum weist keine sehr charakteristische Fragmentierung auf. Im Massenbereich unter 400 ist jede Masse mehr oder weniger stark belegt. Signifikante Bruchstücke werden hier aufgeführt.

m^+/e	rel.Intensität	mögl.Zerf.schritt	Ion
582	100	M^+	
567	8	$M^+ - 15$	
518	43	$M^+ - 64$	$CpCr_2HN_4(SiMe_3)_4^+ ?$
517	6	$M^+ - 65(Cp)$	$CpCr_2N_4(SiMe_3)_4^+$
502	30	517 - 15/518 - 16	
457	7	502 - 45(C_2H_4)	
416	13	502 - 86($NSiMe_2CH_2$)	
415	20	502 - 87($NSiMe_3$)	$CpCr_2N_3(SiMe_3)_2SiMe_2^+$
401	16	416 - 15	
385	19	502 - 117($CpCr$)	$Cr_2N_4(SiMe_3)_3SiMe_2^+$
344	6	$M^+ - 238$	
343	14	$M^+ - 239(CpN_2(SiMe_3)_2)$	$CpCr_2N_2(SiMe_3)_2^+$
291	7	M^{++}	
182	16	$M^+ - 400$	Cp_2Cr^+
152	13		?
130	8		Cp_2^+
117	7		$CpCr^+$
73	150		$SiMe_3^+$

Metastabile Banden werden für folgende Übergänge aufgefunden:

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
552,5 (stark)	552,39	582 - 15 = 567	CH ₃
487 (breit)	487,43	517 - 15 = 502	CH ₃
487 (breit)	486,49	518 - 15 = 502	CH ₃

Versuch 53: Umsetzung von BSD mit Bis(π-cyclopentadienyl)chromjodid

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät vereinigt man bei -78°C unter Rühren 12,3 mmol BSD in 25 ml Ether mit einer Suspension von 1,44 g (4,66 mmol) ockergelbem Cp₂CrJ in 25 ml Ether. Die Reaktion setzt erst bei ca. 10°C unter Braunfärbung ein. Nach 1 h Rühren bei RT liegt ein braunrotes, homogenes Reaktionsgemisch vor. Man rührt noch eine weitere Stunde und töplert dann 4,98 mmol Stickstoff (107 % bez. auf einges. Cp₂CrJ).

Aufarbeitung: Im HV zieht man bei RT Ether und flüchtige Reaktionsprodukte in eine auf -196°C gekühlte Falle. Das ¹H-NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) zeigt Signale für Me₃SiJ (45) und Me₃SiC₅H₅ (-2,5) im Verhältnis 1:0,75. Me₃SiJ wird nach erfolgter Hydrolyse und Oxidation zu Jod durch Titration³²⁾ zu 4,2 mmol (90,1 % d.Th.) bestimmt. Der braune, ölige Rückstand wird in 50 ml Ether gelöst, dekantiert und bei -78°C über Nacht kristallisiert. Man erhält eine Rohausbeute von 0,483 g (0,83 mmol, 36 % d.Th.) Cp₂Cr₂N₄(SiMe₃)₄, das ein weiteres Mal aus etwa 40 ml Ether kristallisiert wird (Reinausbeute 0,372 g).

Der Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigt die Identität des Produktes mit dem in Versuch 52 isolierten Reaktionsprodukt. Die in der Mutterlauge befindlichen Nebenprodukte wurden nicht näher untersucht.

Versuch 54: Umsetzung von BSD mit π -cyclopentadienyl-chromdi-chlorid

Umsetzung: 0,61 g (3,28 mmol) CpCrCl_2 , in 20 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 5,2 mmol BSD, in 10 ml Ether gelöst, umgesetzt. Einsetzen der Reaktion unter Braunfärbung wird erst nach Auftauen auf RT beobachtet, dann jedoch findet eine rasche Abreaktion statt. Nach 1 h Rühren bei RT töplert man 3,55 mmol Stickstoff (108 % d.Th.). Es liegt ein homogenes, rotbraunes Reaktionsgemisch vor.

Aufarbeitung: Bei RT zieht man am HV Flüchtliges in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats weist ausschließlich Me_3SiCl (25,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) auf [5,9 mmol Cl^- nach Hydrolyse (90 % d.Th.)]. Die Aufarbeitung des braunen, öligen Rückstandes erfolgt wie in Versuch 52. Man erhält eine Rohausbeute von 0,40 g (1,37 mmol, 42 % d.Th.) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$, das zur weiteren Reinigung abermals aus 20 ml Ether umkristallisiert wird.

Die Identität des Reaktionsproduktes mit dem in Versuch 52 charakterisierten $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{SiN})\text{Cr}(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Cr}(\text{NSiMe}_3)\text{Cp}$ wird durch Vergleich der IR bzw. ^1H -NMR-Spektren nachgewiesen. Die in der Mutterlauge enthaltenen Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

Versuch 55: Umsetzung von BSD mit Bis(μ -trimethylsilylimido)bis-(π -cyclopentadienyl-trimethylsilylimido)dichrom

Im NMR-Rohr setzt man $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$ in Ether mit einem geringen Überschuß BSD in Ether um. Nach 2 Tagen bei RT findet man im ^1H -NMR-Spektrum unveränderte Signale für $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$ und neu hinzugekommene Signale für die bekannten BSD-Thermolyseprodukte (s. Versuch 25).

Versuch 56: Umsetzung von Methanol bzw. Deuteromethanol mit Bis(μ -trimethylsilylimido)bis(π -cyclopentadienyl-trimethylsilylimido)dichrom

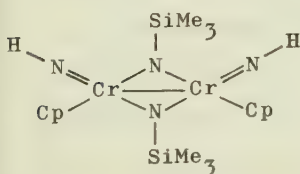
Umsetzung: 1,16 g (2,00 mmol) $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_4$, gelöst in 10 ml THF, werden bei RT in einem Glasgabelstück mit 0,5 ml MeOH in 10 ml THF umgesetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung sofort von rotbraun nach dunkelgelbgrün. Es entwickelt sich kein Stickstoff. (Ein entsprechender Umsatz wird mit MeOD durchgeführt.)

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum (in THF; δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld) vom Reaktionsgemisch zeigt folgende Signale (neben überschüssigem MeOH, 197)

δ :	329	201	28,3	3,6
Flächenverh.:	5	3	9	9
Zuordnung:	C_5H_5 Produkt	MeOSiMe_3	SiMe_3	MeOSiMe_3

Am HV zieht man bei RT das Lösungsmittel und entstandenes MeOSiMe_3 in eine Falle (-196°C) und weist Letzteres NMR-spektroskopisch durch Einspritzen authentischer Substanz nach. In quantitativer Ausbeute und spektroskopisch rein bleibt $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$ zurück.

Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$:



Hellgrüne, diamagnetische und luftstabile Kristalle. Gut löslich in Benzol, Ether u.ä.
Fp.: Zersetzt sich ab ca. 200°C (ohne sichtbare N_2 -Entwicklung), schmilzt nicht bis 280°C .
Sublp.: $90 - 100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

Strukturvorschlag

Analysen: $C_{16}H_{30}N_4Si_2Cr_2$

	C	H	N	Cr	Molgew.
ber.	43,81	6,89	12,77	23,71	438,60
gef.	42,36	6,96	12,81	n.b.	438 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C_5H_5	$SiMe_3$	NH
Ether	329	29,0	?
Benzol	309	37,3	?
Flächenverh.	5	9	

IR-Spektrum (KBr-Verreibungen): $\nu_{N-H} = 3298 \text{ cm}^{-1}$ (scharf)
 $\nu_{N-D} = 2439 \text{ cm}^{-1}$ (")

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 438$ (13 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $C_{16}N_4Si_2Cr_2$

	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443
ber.	0,13	0,00	5,03	2,10	49,60	26,16	12,38	3,61	0,88	0,10 %
gef.	**)	**)	5,26	1,95	50,34	26,30	11,65	3,38	0,90	0,23 %

**) Peaks sind wohl vorhanden, liegen aber unter der Messgrenze

2. Zerfall (70 eV):

a) Schema 13 auf S.247

b) metastabile Banden:

m [*] gef.	m [*] ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
384	383,79	438 - 28 = 410	N ₂
235	235,25	438 - 117 = 321	CpV

Versuch 57: Umsetzung von Azodicarbonsäure-diethylester mit
 $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$

Im NMR-Rohr gibt man zu einer Lösung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$ in d_8 -Toluol einen kleinen Überschuß von $(\text{EtO}_2\text{C})_2\text{N}_2$. Das im Anschluß daran gemessene und das nach Erhitzen auf 80°C gemessene ^1H -NMR-Spektrum zeigt nur Signale für die beiden Ausgangsverbindungen; es wird auch keine Farbänderung beobachtet.

Versuch 58: Umsetzung von Trimethylstannyl-diethylamin mit
 $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$

In einem NMR-Rohr gibt man zu einer Lösung von $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{N}_4\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2$ in d_8 -Toluol einige Tropfen $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Überschuß). Man beobachtet keine Veränderung der Farbe, auch kurzes Erwärmen auf 100 – 110°C führt nicht zur Reaktion. Anschließend beläßt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT im NMR-Rohr und nimmt dann ein ^1H -NMR-Spektrum auf, das nur Signale für die Ausgangsverbindungen aufweist.

Versuch 59: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)mangan

Umsetzung: 26,2 mmol BSD in 40 ml Ether gibt man in einem Gabelstück bei -78°C unter Rühren zu 2,42 g (13,08 mmol), in 20 ml Ether suspendiertem Cp_2Mn . Bei -60°C setzt die Reaktion unter allmählichem Auflösen von Cp_2Mn , Bildung einer dunkeloliven Lösung und gleichzeitigem Ausfallen eines dunkeloliven, feinkristallinen Niederschlags ein. Bei weiterem Auftauen verfärbt sich das Reaktionsgemisch ab etwa -40°C zunehmend nach Dunkelbraun. Schließlich rührt man noch 3 h lang bei RT, erhält eine braune Lösung mit grünem Niederschlag und bestimmt den entstandenen Stickstoff zu 4,90 mmol (37 % bez. auf Cp_2Mn).

Aufarbeitung: Die im HV bei RT flüchtigen Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel (Ether) zieht man in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats weist folgende Signale auf (in Ether, iTMS, Tieffeld, Integration gegen Benzol):

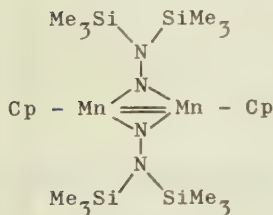
δ (Hz)	Fl.verh.	mmol	Zuordnung
393/-2,5	5/9	3,5	$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$
0,8		0,4	$\text{s}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$
3,2		0,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
3,8		0,3	$\text{a}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$
5,6		0,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
4,5		untergeordnet	?
8,0		"	?
387/173	4,2	"	C_5H_6

Der Kondensationsrückstand wird in 25 ml Ether aufgenommen und nach kurzem Rühren abgefrittet (Gabelgerät mit Zwischenfritte wie in Versuch 41a). Zurück bleibt ein dunkelgrünes, in Ether nur wenig lösliches Produkt, das durch Rückkondensation mit Ether 2 mal gewaschen wird. Die Rohausbeute beträgt 1,64 g. Kristallisation aus THF, das sich hierfür als besonders geeignet erweist, ergibt 1,41 g (2,39 mmol, 37 % d.Th.) Reinausbeute schöner, grünschwarzer, metallisch glänzender Kristalle $[\text{CpMnNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Nach Abtrennen von $[\text{CpMnNN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ aus dem Kondensationsrückstand wird die etherlösliche, eluierte und abgefrittete braune Phase mehrere Stunden lang bei RT am HV von allenfalls noch vorhandenen flüchtigen Produkten getrennt. Das zurückbleibende braune, zähe Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum im Silylbereich keine charakteristischen Signale, sondern einen breiten, nicht aufgelösten "Signalhaufen" aufweist, kann nicht mittels Kristallisation oder Sublimation aufgetrennt werden. Die massen-

spektroskopische Untersuchung (70 und 13 eV) und der Vergleich gefundener Molekülisotopenmuster mit den berechneten legt folgende Reaktionsprodukte nahe:

M ⁺	Zuordnung	M ⁺	Zuordnung
161	(Me ₃ Si) ₂ NH	185	Cp ₂ Mn
176	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ H ₂	257	CpMnC ₅ H ₄ SiMe ₃
248	(Me ₃ Si) ₃ NH	329	(C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Mn
132	(C ₅ H ₆) ₂	476	BSD ₂ MnSiMe ₃ od. (Me ₃ Si) ₄ Mn $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_5\text{H}_4 \end{matrix}$
138	Me ₃ SiC ₅ H ₅		
210	(Me ₃ Si) ₂ C ₅ H ₄	622	BSD ₂ Mn(SiMe ₃) ₃ od. (Me ₃ Si) ₆ Mn $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_5\text{H}_4 \end{matrix}$
312	Me ₃ SiC ₅ H ₅ N ₂ (SiMe ₃) ₂	588	Produkt s.u.

Charakterisierung von Bis[μ -bis(trimethylsilyl)isodiazen]bis-(η -cyclopentadienylmangan):



Dunkelgrüne, diamagnetische luftempfindliche, metallisch glänzende Kristallblättchen. Gut löslich in THF, wenig jedoch in Ether.

Fp.: ab 162°C unter Zersetzung
Sublp.: 110°C/10⁻³ Torr

Analysen: C₂₂H₄₆N₄Si₄Mn₂

	C	H	N	Mn	Molgew.
ber.	44,87	7,87	9,51	18,66	588,84
gef.	44,10	7,82	9,74	n.b.	588 (MS)

¹H-NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	C ₅ H ₅	SiMe ₃
THF	420 (s)	6,0 (s)
Flächenverh.	5	18

Röntgenstrukturanalyse³³⁾: s. Kap. B.2.2.2.a.

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 588$ (15 eV), Gesamtintensität = 100 %
berechnet für $C_{22}N_4Si_4$

	588	589	590	591	592	593
ber.	54,47	26,28	13,74	4,15	1,16	0,21 %
gef.	56,41	25,52	13,10	3,69	1,07	0,20 %

2. Zerfall (70 eV):

a) s. Schema 8 auf S. 121

b) metastabile Banden:

m* gef.	m* ber.	Zerfallsschritt	elimin. Neutralteil
384,5	384,54	414 - 15 = 399	CH ₃
369,5	369,56	399 - 15 = 384	CH ₃
354,5	354,59	384 - 15 = 369	CH ₃
289,5	289,71	319 - 15 = 304	CH ₃
243	242,83	272 - 15 = 257	CH ₃
227,5	227,88	257 - 15 = 242	CH ₃
184	183,58	403 - 131 = 272	Si ₂ Me ₅
163	163,17	192 - 15 = 177	CH ₃
147,0	147,00	588 - 294 = 294	C ₅ H ₅ MnN ₂ (SiMe ₃) ₂
108	107,77	294 - 116 = 178	Me ₃ SiN ₂ CH ₃
122,6	122,51	174 - 28 = 146	N ₂
51,5	51,49	588 - 414 = 174	(C ₅ H ₅) ₂ Mn ₂ N ₂ (SiMe ₃) ₂
304,6	304,67	334 - 15 = 319	CH ₃

Versuch 60: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)isodiazen-bis-(π -cyclopentadienyl)titan mit etherischer Salzsäure

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät gibt man zu etwa 5 mmol Cp₂TiBSD in Ether bei RT unter kräftigem Rühren gerade soviel etherische HCl, daß die violette Farbe eben verschwindet. Es

fällt ein roter, voluminöser Niederschlag. Stickstoffentwicklung wird nicht beobachtet.

Aufarbeitung: Man frittet ab, wäscht einige Male mit rückkondensiertem Ether und erhält ein rotes Filtrat und einen roten Rückstand, der sich laut ^1H -NMR- und Massenspektrum aus Cp_2TiCl_2 (Molekülion $\text{M}^+ = 248$; Cp: 395 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in THF) und Hydrazinhydrochlorid (Molekülion für N_2H_4 ($\text{M}^+ = 32$) und HCl) zusammensetzt.

Vom Filtrat trennt man im HV bei RT Flüchtiges ab und findet im Kondensat ^1H -NMR-spektroskopisch Me_3SiCl (23,5 Hz) neben wenig C_5H_6 (352/175 Hz im Flächenverh. 2/1). Der Kondensationsrückstand besteht größtenteils aus Cp_2TiCl_2 , daneben auch aus CpTiCl_3 , das mit Pentan extrahiert wird (Ausbeute 0.13 g; 0.6 mmol). Cp_2TiCl_2 (rot) und CpTiCl_3 (gelb) werden durch Vergleich mit authentischen Substanzen sowie durch ihre Massenspektren identifiziert.

Versuch 61: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)eisen

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät vereinigt man 1,54 g (8,27 mmol) Cp_2Fe in 20 ml Ether mit 8,2 mmol BSD in 20 ml Ether unter Rühren bei RT. Farbänderung wird dabei nicht beobachtet; nach 17 h bei RT töplert man 1,77 mmol Stickstoff (21 % bez. auf BSD).

Aufarbeitung: Vom Reaktionsgemisch nimmt man ein ^1H -NMR-Spektrum auf (8 in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether), das Signale für un-

umgesetztes Cp_2Fe (245) und BSD (11,8) aufweist, neben denen für die bereits gebildeten BSD-Thermolyseprodukte (s. Versuch 25). Signale für CpSiMe_3 werden nicht aufgefunden. Beim Abkondensieren bei RT im HV geht restliches BSD über. Cp_2Fe wurde nicht von den schwerflüchtigen BSD-Thermolyseprodukten abgetrennt und zurückisoliert.

Versuch 62: Umsetzung von BSD mit π -cyclopentadienyl-eisendichlorid

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät werden 0,63 g (3,28 mmol) CpFeCl_2 , in 25 ml Ether unvollständig gelöst, unter Rühren bei -78°C mit 9,84 mmol BSD in 30 ml Ether vereinigt. Die Reaktion setzt sofort unter Farbumschlag nach Gelbbraun und Stickstoffentwicklung ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Nach Auftauen auf RT töplert man 6,38 mmol Stickstoff (195 % bez. auf einges. CpFeCl_2).

Aufarbeitung: Lösungsmittel und flüchtige Produkte werden im HV bei RT abkondensiert. Dabei gehen noch Spuren überschüssigen BSD's mit über. Im ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats tritt nur Me_3SiCl auf (23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether), das mittels Titration²⁸⁾ zu 6,45 mmol (98 % bez. auf CpFeCl_2) bestimmt wird. Signale für CpSiMe_3 werden nicht aufgefunden. Das ^1H -NMR-Spektrum des braunen, zäh-öligen Rückstands in Ether wird im folgenden dargestellt (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

δ (Hz)	246	21	12	6
Flächenverh.	0,8	1	1,5	3
Zuordnung	Cp_2Fe	?	?	?

(Die Signale sind etwas verbreitert. Im Silylbereich ist ein nicht unbeträchtlicher Untergrund vorhanden.)

Der braune Kondensationsrückstand wird der Sublimation im HV bei etwa 50°C unterworfen; dabei sublimiert in eine kleine, zwischengeschaltete, auf 0°C gekühlte Falle Cp_2Fe . Dieses wird durch sein ^1H -NMR-Spektrum (246 Hz in Ether gegen iTMS, Tief-feld) und durch sein IR-Spektrum identifiziert. Die quantita-tive Bestimmung ergibt a) gravimetrisch 0,334 g (1,79 mmol) sowie b) durch Integration gegen eingewogenes Benzol 1,64 mmol Cp_2Fe (109 bzw. 100 % bez. auf verfügbares Cp). ****

Die Identifizierung weiterer Reaktionsprodukte gelang bisher nicht.

Anmerkung: Es wurden diverse Umsetzungen 62a-c mit wechselnder Stöchiometrie durchgeführt, die zu folgenden Ausbeuten an N_2 , Me_3SiCl und Cp_2Fe führten:

	mmol CpFeCl_2 (Molverh.)	mmol BSD (Molverh.)	mmol N_2 (%) [*]	mmol Me_3SiCl (%) ^{**}	mmol Cp_2Fe (%) ^{***}
a)	3,44 (1)	5,1 (1.5)	3,49 (101)	6,2 (90)	n.b.
b)	3,33 (1)	6,66 (2)	4,06 (122)	6,3 (94)	1,67 (100)
c)	3,28 (1)	9,84 (3)	6,38 (195)	6,45 (98)	1,64 (100)

^{*} bez. auf CpFeCl_2 ^{**} bez. auf vorhandenes Chlorid im CpFeCl_2

^{***} bez. auf vorhandenes Cp im CpFeCl_2

**** Die massenspektrometrische Untersuchung des braunen, öligen Rückstands ergibt ein Molekülion M^+ (808) für $[(\text{Fe}(\text{BSD})_2)_2]$

Versuch 63: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)dilithium-hydrazid mit π -cyclopentadienyl-eisendichlorid

Umsetzung: In einem Glasgabelgerät setzt man bei -78°C unter Rühren 0,81 g (4,20 mmol) CpFeCl_2 in 20 ml Ether mit 0,79 g (4,20 mmol) $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$, suspendiert in 20 ml Ether, um. Exotherme Reaktion setzt bei etwa -60°C unter Braunfärbung ein. Es fällt ein Gemisch von braunem und farblosem (LiCl) Niederschlag. Nach Auftauen auf RT bestimmt man den Stickstoff zu 1,27 mmol (30 % bez. auf eingesetztes Dilithiumsalz).

Aufarbeitung: Bei RT wird im HV Flüchtliges abkondensiert; im Kondensat befindet sich neben dem Lösungsmittel nur Me_3SiCl (23,5 Hz in Ether gegen $i\text{TMS}$, Tieffeld; 1,8 mmol (21 % bez. auf verfügbares Chlorid) mittels Titration²⁸⁾).

Im Rückstand verbliebenes, bei der Reaktion gebildetes Cp_2Fe wird, wie in Versuch 62 beschrieben, isoliert und identifiziert. Die quantitative Bestimmung ergibt 2,12 mmol Cp_2Fe (100 % bez. auf CpFeCl_2 ; Integration gegen eingewogenes Benzol).

Der Rückstand wurde nicht aufgearbeitet, da er sich sowohl der Kristallisation wie auch der Sublimation entzog.

Versuch 64: Umsetzung von BSD mit Bis(π -cyclopentadienyl)kobalt

Umsetzung: 0,816 g (4,31 mmol) CoCp_2 , gelöst in 20 ml Ether, werden in einer mit einem Young-Hahn verschließbaren Falle bei RT mit 24,6 mmol BSD in 20 ml Ether umgesetzt. Die Reaktion läuft nur langsam unter kaum merklicher Farbänderung ab. Nach 30 stündigem Rühren bei RT wird der gebildete Stickstoff zu 7,39 mmol (71 % bzw. 30 % bez. auf CoCp_2 bzw. BSD) getöplert.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel (Et_2O) und die bei RT flüchtigen Reaktionsprodukte werden am HV in eine Falle (-196°C) kondensiert; dabei geht auch wenig unumgesetztes BSD mit über. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Kondensats weist neben den Signalen für BSD-Thermolyseprodukte (TrSH und BSH neben wenig TST und TSH, s. Vers. 25) und unumgesetztes BSD nur noch ein solches für gebildetes $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$ (ca. 0,5 mmol) auf.

Das ^1H -NMR-Spektrum des rotbraunen, öligen, diamagnetischen Kondensationsrückstands weist neben den Signalen für die wenig flüchtigen BSD-Thermolyseprodukte (TST und TSH neben restlichem TrSH) und einigen untergeordneten Signalen (nicht näher untersuchte Nebenprodukte) zwei neue Signale im Silylbereich auf (in C_6H_6 , iTMS, Tieffeld):

δ (Hz)	Flächenverh.	Zuordnung
16,0	1,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_2$
15,0/10,0	2,0/1,0	$\text{C}_5\text{H}_5\text{-Co-C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\underline{\text{SiMe}_3})_3$
13,5	5,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$
7,4/6,1	0,8/0,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
271		$\underline{\text{C}_5\text{H}_5\text{-Co-C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3}$

Durch mehrmalige Kristallisation aus Pentan/Ether (4/1) bei -78°C erhält man 0,8 g (1,83 mmol, 42,5 % bez. auf einges. CoCp_2) orangefarbenes, kristallines $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Co-C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$.

Charakterisierung von $(\pi\text{-cyclopentadienyl})\text{kobalt}[\text{tris}(\text{trimethylsilyl})\text{hydrazido-}\pi\text{-cyclopentadien}]$:

Cp	Orangefarbene, diamagnetische nicht sehr
	luftempfindliche Kristalle. Leicht löslich
Co	in Ether, Pentan, Benzol u.ä.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3$	Fp.: ab 90°C unter Zersetzung
	Sublp.: $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

Analysen: $C_{19}H_{37}N_2Si_3Co$

	C	H	N	Co	Molgew.
ber.	52,25	8,54	6,41	13,49	436,70
gef.	50,25	8,33	6,40	n.b.	436 (MS)

1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	=CH-	=CH-	-CH	Cp	γ -N-SiMe ₃	-N(SiMe ₃) ₂
Benzol	286	186	241	271	10.8	15.1
Ether	302	[194 (Pent.)	245]	282	1.0	8.2
Flächenverh.	2	2	1	5	9	18

Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $M^+ = 436$ (70 eV)

Das Molekül $M^+ = 436$ spaltet bei 70 eV Wasserstoff ab, nämlich nach: $M^+ - 1 = 435$, $M^+ - 2 = 434$, $(M^+ - 1) - 2 = 433$. Somit überlagern sich 4 Molekülisotopenmuster. Die optimale Annäherung des gemessenen an das berechnete Muster ergibt sich für die folgende Überlagerung:

$M^+ = 436$	48.07 %
$M^+ - 1 = 435$	46.03 %
$M^+ - 2 = 434$	2.42 %
$M^+ - 3 = 433$	3.49 %

Ber. Muster für $M^+ = 436$ ($C_{19}N_2Si_3$), Gesamtintensität = 100 %

436	437	438	439	440
62.01	23,95	10.93	2.58	0.54 %

Überlagernde Isotopenmuster (Gesamtintensität = 100 %)

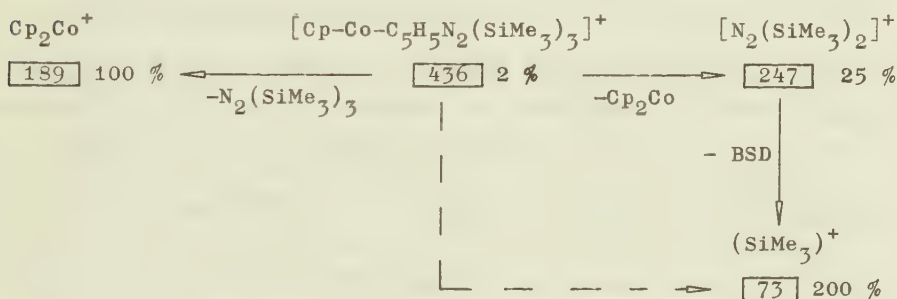
	433	434	435	436	437	438	439	440
ber.	2.18	2.35	29.73	41.50	16.75	6.50	1.50	0.26 %
gef.	2.18	2.32	29.74	41.82	16.03	6.27	1.39	0.23 %

Die Summe der Fehlerquadrate beträgt 0.691

Reduzierung der Ionisierungsenergie auf 13 eV reduziert die Wasserstoffabspaltung auf die Schritte $M^{+}-1$ und $M^{+}-2$, 6 % bzw. 1.5 % (bez. auf M^{+} 100 %).

2. Zerfall (70 eV)

Neben untergeordneter Fragmentierung treten im wesentlichen folgende Zerfallsschritte auf:



Metastabile Peaks für diese Zerfallsschritte werden nicht aufgefunden.

Anmerkung: Im Destillat (Fiffi bis 80°C/HV) des Reaktionsgemisches eines Vorversuchs werden massenspektroskopisch (15 eV) neben den BSD-Thermolyseprodukten TrSH (248), TSH (320) und TST (348) folgende Nebenprodukte aufgefunden: $\text{Cp-Co-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (261), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Co}$ (333).

Versuch 65: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Bis(η -cyclopentadienyl)kobaltchlorid

Umsetzung: 0,30 g (1,18 mmol) $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$, in 10 ml THF gelöst, werden in einem Gabelstück unter Rühren bei RT langsam zu 0,22 g (0,97 mmol) Cp_2CoCl , suspendiert in 10 ml THF, gegeben. Die Reaktion setzt sofort unter Bildung einer braunen, homogenen Reak-

tionslösung ein.

Aufarbeitung: Man läßt über Nacht abreagieren, zieht dann das Lösungsmittel (THF) am HV ab, nimmt mit 25 ml Pentan auf und frittet den unlöslichen, farblosen Niederschlag ab; es dürfte sich hierbei um LiCl handeln (LiC_5H_5 ist nicht entstanden, wie das ^1H -NMR-Spektrum des Niederschlags in THF zeigt). Das braune Filtrat wird nach Entfernung des Pentans der Sublimation bei etwa $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr unterworfen; es sublimiert orangefarbenes $\text{Cp-Co-C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{-(SiMe}_3)_3$, identisch mit dem Reaktionsprodukt aus Versuch 64 (Vergleich der IR-Spektren). Die Ausbeute beträgt 0,23 g (0,52 mmol, 54 % d.Th.). Der Sublimationsrückstand wurde nicht untersucht.

Anmerkung: a) $[\text{CpCoC}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]$ reagiert mit ether. HCl zu Cp_2CoCl .

b) BSD setzt sich mit Cp_2CoCl nicht um.

Versuch 66: Umsetzung von BSD mit Bis(η -cyclopentadienyl)nickel

Umsetzung: Aus einem gekühlten Tropftrichter tropft man 18 mmol BSD in 25 ml Ether innerhalb 1 h bei 30°C unter Rühren zu 1,80 g (9,53 mmol) Cp_2Ni in 20 ml Ether. Die anfangs grüne Farbe (Cp_2Ni) wechselt im Verlauf der Reaktion nach Dunkelrot.

Aufarbeitung: Nach Beendigung des Zutropfens rührt man noch 15 min und zieht dann im HV bei RT Flüchtiges in eine Falle. Dabei gehen bereits Spuren von unumgesetzten Cp_2Ni über. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats weist folgende Signale auf (δ in Hz gegen iTMS, Tiefelfeld; in Ether):

δ :	392/-2,5	9,8	9,0	5,7	3,6	3,0
Flächenverh.	5,5/10	0,4	0,6	4	2,2	1,8
Zuordnung	Cp-SiMe_3	?	?	TrSH		BSA

CpSiMe_3 wird durch Integration gegen eingewogenes Benzol zu 6,1 mmol bestimmt.

Aus dem rotbraunen, zäh-öligen Rückstand sublimiert man bei 40-50°C im HV grünes, überschüssiges Cp_2Ni in einen Fiffi. Im Anschluß daran sublimiert man bei 60°C/10⁻³ Torr dunkelrotes $\text{CpNiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$, das zur weiteren Reinigung aus Pentan/Ether (3/1) bei -78°C kristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % (bez. auf eingesetztes Cp_2Ni).

Anmerkung: Tropft man nicht - wie oben beschrieben - die BSD-Lösung zur Cp_2Ni -Lösung, sondern vereinigt man die Edukte rasch im Glasgabelgerät, so erhält man ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch, aus dem allenfalls Spuren des roten Reaktionsprodukts isoliert werden können. Dies wurde in mehreren Vorversuchen ermittelt; im übrigen ergaben sich auch bei Zutropfversuchen sehr schlechte Ausbeuten an $\text{CpNiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$, wenn mehr BSD, als oben verwendet, eingesetzt wurde; in einem NMR-Rohr-Versuch kann nämlich gezeigt werden, daß das rote $\text{CpNiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ sehr rasch mit BSD unter Braunfärbung und Bildung bisher nicht geklärter Produkte abreagiert (keine weitere Bildung von CpSiMe_3).

Charakterisierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$:

Struktur?

Rote, sehr luftempfindliche, diamagnetische Kristalle, die sich leicht in Ether, Pentan, Benzol u.ä. lösen.

Fp.: 130 - 131°C unter Zers.

Sublp.: 60°C/10⁻³ Torr

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_3\text{Ni}$

	C	H	N	Ni	Molgew.
ber.	45,27	8,69	7,54	15,81	371,38
gef.	45,78	8,02	7,36	n.b.	370 (MS)

¹H-NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Die ^1H -NMR-Spektren sind temperaturabhängig. Das "Cp"-Signal wird mit zunehmender Temperatur etwas breiter. Das Me_3Si -Signal spaltet nicht auf.

t (°C)	Lsm.: Ether		d_8 -Toluol	
	δ : "Cp" (Flächenverhältnis)	SiMe_3	δ : "Cp" (Flächenverhältnis)	SiMe_3
- 100				
- 80	297	12	302	11
- 70	290 (5)	12 (27)	298	11
- 50	276 (5)	13 (27)	290 (5)	11 (27)
- 30	250 (4,5)	15 (27)	263 (4,5)	13 (27)
- 10	202 *)	17,5	222 (4)	15 (27)
+ 0	174 (3)	18,5 (27)	199 (4)	16 (27)
+ 10	114 (3)	20 (27)	147 (3,4)	18 (27)
+ 20	69 **)	21	107 (3)	19 (27)
+ 36	57	22	85 (3)	19 (27)
+ 40	49	22	+ 45° 43	21
+ 50	9	23	+ 70° -80	24
+ 80			-140	28
+ 100				30
+ 120				35

*) liegt unter dem Etherquartett **) liegt unter dem Ether-triplett

Bei der Hochtemperaturmessung tritt rasch Zersetzung ein; es bildet sich ein Signal bei 5 Hz.

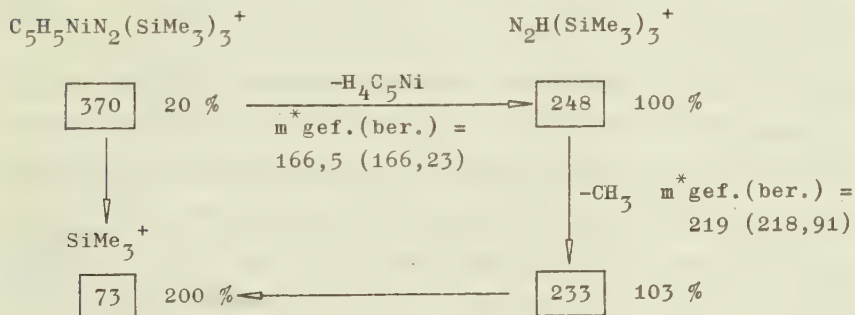
Massenspektrum:

1. Isotopenmuster des $\text{M}^+ = 370$ (20 eV), Gesamtintensität = 100 %, berechnet für $\text{C}_{14}\text{N}_2\text{Si}_3\text{Ni}$

	370	371	372	373	374	375	376	377	378
ber.	44,77	14,68	24,13	7,93	5,66	1,49	1,23	0,32	0,13 %
gef.	44,99	14,67	23,72	7,82	5,87	1,47	1,22	0,24	- %

2. Zerfall (70 eV)

Neben untergeordneter Fragmentierung treten im wesentlichen die folgenden Zerfallsschritte und dazugehörigen metastabilen Banden auf:



Versuch 67: Umsetzung von BSD mit Kupfer(I)-chlorid

Umsetzung: 0,71 g (7,18 mmol) CuCl, in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 3,58 mmol BSD in 25 ml Ether umgesetzt. (Es ist darauf zu achten, daß keinesfalls ein Überschuß BSD eingesetzt wird, da in diesem Fall die Reaktion bei tiefen Temperaturen nicht zu dem gewünschten Produkt $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ führt, sondern bereits zu den Thermolyseprodukten Cu, N_2 und Me_3SiCl .) Man beobachtet das Einsetzen der Reaktion unter Grünfärbung, dann Gelbfärbung und bringt das Reaktionsgemisch zur rascheren Abreaktion auf -50°C . Das farblose CuCl geht zunehmend in Lösung, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches weiter

von Gelb nach Braun und schließlich Dunkelrot wechselt. Gleichzeitig fällt nach und nach der rote Komplex $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ in mikrokristalliner Form aus. Die Reaktion ist nach etwa 2 bis 3 h bei -50°C beendet, wenn das Produkt vollständig ausgefallen und die überstehende Lösung annähernd klar ist. Bei der Reaktion wird kein Stickstoff freigesetzt.

Aufarbeitung: Eine Umkristallisation des roten Produkts ist wegen seiner Unlöslichkeit in den üblichen aprotischen Lösungsmitteln (Ether, THF, Dioxan, Pentan ...) nicht möglich. Zur Reinigung dekantiert man die überstehende Lösung und wäscht 3 mal mit je 25 ml kaltem Ether. Schließlich trocknet man 2 h bei -30°C am HV und erhält 1,26 g (3,40 mmol; 95 % d.Th.) rotes thermolabiles, pulverförmiges $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum des dekantierten Lösungsmittels werden keine Signale für etwaige Nebenprodukte aufgefunden.

Charakterisierung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$: s. Versuch 73

Versuch 68: Umsetzung von BSD mit Kupfer(II)-chlorid

Umsetzung: Zu 1,58 g (11,8 mmol) braunem CuCl_2 , in 50 ml Ether suspendiert, gibt man in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren 11,8 mmol BSD in 25 ml Ether; man erhält eine homogene, braune Lösung, aus der bei langsamen Auftauen auf -40°C leuchtend rotes $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ ausfällt. Bei der Reaktion werden 6,02 mmol Stickstoff (102 % d.Th.) gebildet.

Aufarbeitung: Im ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden, nach vollständiger Abreaktion farblosen Lösung findet man ausschließlich Me_3SiCl (23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld), das durch Chlorid-Titra-

tion²⁸⁾ zu 12,0 mmol (101 % d.Th.) bestimmt wird. Die Reinigung des roten Komplexes erfolgt, wie in Versuch 67 beschrieben, durch Waschen mit Ether. Die Ausbeute beträgt etwa 95 % d.Th.

Der gebildete rote Komplex ist identisch mit dem in Versuch 67 isolierten $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$, wie die qualitative und quantitative Untersuchung der Thermolyse ergibt.

Charakterisierung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$: s. Versuch 73

Versuch 69: Umsetzung von BSD mit Kupfer(I)-bromid

Umsetzung: 1,66 g (11,55 mmol) farbloses CuBr , in 25 ml Ether suspendiert, reagieren bei -20 bis -30°C analog Versuch 67 mit 5,17 mmol BSD in 25 ml Ether zu rotem, pulverförmigem und thermolabilem $(\text{CuBr})_2\text{BSD}$. Bei der Reaktion wird kein Stickstoff gebildet.

Aufarbeitung: Die Aufarbeitung des Produkts erfolgt wie in Versuch 67 beschrieben; das Produkt kann jedoch infolge seiner höheren Thermostabilität 0,5 h lang bei RT am HV getrocknet werden. Man erhält 2,23 g (4,85 mmol; 93 % d.Th.) $(\text{CuBr})_2\text{BSD}$.

Charakterisierung von $(\text{CuBr})_2\text{BSD}$: s. Versuch 73

Versuch 70: Thermolyse von $[(\text{CuHal})_2\text{BSD}]_n$ (Hal = Cl, Br)

Thermolyse: Die Thermolyse von $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ (Hal = Cl, Br) wird sowohl in Anwesenheit (a), wie auch in Abwesenheit (b) von Suspensionsmittel (Ether) durchgeführt. Dazu wiegt man in ein Bombenrohr eine definierte Menge des zu thermolisierenden Komplexes ein (schnelles Arbeiten ist erforderlich), und fügt im Falle (a) 25 ml

kalten Ether hinzu. Man bringt rasch auf die gewünschte Thermolysetemperatur, wobei im Falle (a) unter Rühren thermolysiert wird.

Während bei langsamem Auftauen die Zersetzung unter sichtbarer Abscheidung elementaren Kupfers verhältnismaßig langsam verläuft, thermolysieren die Komplexe bei RT spontan nach etwa 60 min unter Verpuffen.

Die massenspektroskopische Untersuchung der Thermolysereaktion von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ ergibt, daß diese bereits bei ca. -30°C einsetzt: bei dieser Temperatur beginnt der TIC deutlich anzusteigen, und gleichzeitig treten die Ionen N_2^+ (28) und Me_3SiCl^+ bzw. Me_2SiCl^+ (108 bzw. 93) auf.

Auch in letzterem Falle setzt die "nicht-sichtbare" Thermolyse freilich bereits vorher unter Freisetzung von N_2 und Me_3SiCl ein, wie sich in einem entsprechenden Vorversuch zeigen läßt; thermolysiert man nämlich nicht im Bombenrohr, sondern in einem Kolben bei RT am ziehenden HV unter Töplerbedingungen, so kondensiert freigesetztes Me_3SiCl in eine auf -196°C gekühlte Falle, während N_2 laufend in die Töpleranlage abgepumpt wird. Dabei zeigt der Komplex keine sichtbare Form- oder Farbanderung, bis er nach ca. 60 min spontan zerfällt.

Aufarbeitung: Nach vollständiger Zersetzung töplert man den gebildeten Stickstoff und kondensiert im HV bei RT Flüchtliges in eine Falle (-196°C). Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) der Kondensate weist nur Signale für Me_3SiHal (Hal = Cl bzw. Br) auf; diese bestimmt man quantitativ durch Chlorid-Titration nach Volhard²⁸⁾. Kupfer wird im Rückstand quantitativ durch Titration mit Titriplex III gegen Murexid³⁵⁾ bestimmt.

Ergebnisse: s. Tabelle 27

Anmerkung: Das Defizit von Me_3SiCl in einigen Versuchen (bei spontaner Thermolyse) erklärt sich durch die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ neben CuCl : erhitzt man den obigen Kondensations-

rückstand am HV auf 60 bis 80°C, so sublimieren farblose Kristalle, die ^1H -NMR-spektroskopisch (δ in Hz gegen iTMS, Tiefelfeld; in Benzol) untersucht werden; es treten Signale für $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (16,5) und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ (13,5) im Flächenverhältnis 1/4 auf.

Tabelle 27: Thermolyse von $[(\text{CuHal})_2\text{BSD}]_n$ (Hal = Cl, Br)

Versuch (Hal)	Thermol.- zeit u. -temperatur	Suspensions- mittel	mmol Komplex	mmol N_2 (%)	mmol Cu (%)	mmol Me_3SiCl (%)
70 a (Cl)	langsames Auftauen von -30°C auf RT	Ether	3,50	3,48 (99,4)	7,01 (100,1)	6,95 (99,3)
70 b (Cl)	nach 50 min spont. bei RT	ohne	3,10	2,25 (72,6)	6,18 (99,7)	4,45 (71,8)
70 c (Cl)	1 h bei RT	Ether	1,72	1,05 (61,0)	3,40 (98,8)	1,96 (57,0)
70 d (Br)	1 h bei RT	ohne	1,83	1,57 (85,8)	3,6 (98,4)	2,74 (74,8)
70 e (Br)	15 min bei RT	Ether	2,39	2,15 (89,9)	4,81 (100,6)	n.b.

Versuch 71: Umsetzung von BSD mit Kupfer(I)-jodid
im Molverhältnis 1:2

Umsetzung: Es gelingt nicht, BSD mit CuJ in einer dem $\text{CuCl}(\text{Br})$ ähnlichen Weise direkt zu $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ zu vereinigen.

12,6 mmol farbloßes, lichtempfindliches CuJ , in 15 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät mit braunen Kolben bei -78°C mit 6,3 mmol BSD in 15 ml Ether umgesetzt. Man bringt

rasch auf 0°C und läßt langsam unter Rühren auf RT auftauen. Nach 3 h liegen neben unumgesetztem CuJ der rote Komplex $(\text{CuJ})_2\text{BSD}$ und elementares Cu vor. Freigesetzter Stickstoff wird zu 4,62 mmol (73 % bez. auf eingesetztes BSD) bestimmt. Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) zeigt Signale für Me_3SiJ (47) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{HN}_2$ (5,6) im Flächenverhältnis 4/1.

Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

Versuch 72: Umsetzung von BSD mit Kupfer(I)-jodid
im Molverhältnis 1:2

a) Isolierung von gelbem Bis(trimethylsilyl)-
diazen-kupferjodid

Umsetzung: 0,86 g (4,54 mmol) CuJ, in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät mit braunen Kolben bei -78°C mit 27,3 mmol BSD in 35 ml Ether umgesetzt. Nach 14 stündigem Rühren bei -78°C ist keine Reaktion eingetreten. Nun bringt man das Reaktionsgemisch langsam auf RT und rührt solange unter Lichtausschluß, bis CuJ vollständig in Lösung gegangen ist (1 bis 2 h). Man erhält eine dunkelgrüne, klare Reaktionslösung und bestimmt freigesetzten Stickstoff zu 0,28 mmol (6,1 % bez. auf eingesetztes CuJ).

Aufarbeitung: Anschließend kühlt man auf -78°C und zieht am HV das Lösungsmittel ab; zurück bleibt ein grünes Mischprodukt. Bei -30 bis -20°C wird nun überschüssiges BSD in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert (HV) und nach Abschluß dieser Operation ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration gegen eingewogenes Benzol zu 22,2 mmol bestimmt. Im Rückstand liegt ein zi-

tronengelbes Pulver der Stöchiometrie $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ vor, das in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Zitronengelbes, mikrokristallines $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ verfärbt sich bei Temperaturen über -20°C sehr rasch und überraschenderweise auch bei Zugabe von kaltem Ether langsam nach Orange und Rot unter Freisetzung von BSD, das, sofern man es nicht am HV entfernt, zur vollständigen Zerstörung vorliegenden und des sich bildenden Komplexes $(\text{CuJ})_2 \cdot \text{BSD}$ beiträgt. $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ verpufft explosionsartig an der Luft. Eine weitergehende Charakterisierung erschien aufgrund der Thermolabilität, der extremen Luftempfindlichkeit und des bereits oben angedeuteten Lösungsverhaltens (sehr schwer löslich in Ether und anderen Lösungsmitteln, und zudem langsame Umwandlung in den roten, BSD-ärmeren Komplex bei Zugabe von Ether) des gelben Komplexes wenig sinnvoll.

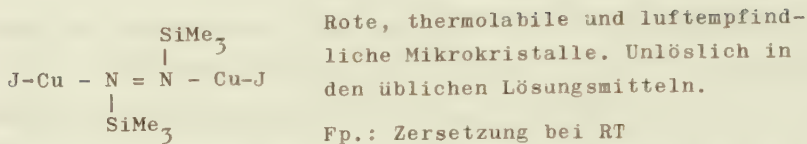
b) Isolierung von rotem $[(\text{CuJ})_2 \text{BSD}]_n$ durch Thermolyse von $(\text{CuJ} \cdot \text{BSD})_n$

Da eine Darstellung von rotem $(\text{CuJ})_2 \text{BSD}$ auf direktem Wege nicht möglich ist (vgl. Vers. 71), stellt man es durch Thermolyse von gelbem $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ dar.

Hierzu erwärmt man 4,5 mmol gelbes $\text{CuJ} \cdot \text{BSD}$ auf -10 bis 0°C und entfernt freiwerdendes BSD durch Abkondensation (HV) in eine auf -78°C gekühlte Falle. Die Umwandlung in rotes $(\text{CuJ})_2 \text{BSD}$ ist nach mehreren Stunden beendet, wenn kein BSD mehr übergeht. ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt man abkondensiertes BSD durch Integration gegen eingewogenes Benzol zu 2,2 mmol (98 % d.Th.).

Aufarbeitung: Mikrokristallines, rotes $(\text{CuJ})_2 \text{BSD}$ wird 3 mal mit je 25 ml kaltem Ether gewaschen und schließlich 0,5 h lang bei RT im HV getrocknet.

Charakterisierung von (CuJ·BSD)_n:



Analysen: $\text{C}_{60}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2\text{Si}_2\text{Cu}_2$

	C	H	N	J	Cu	Molgew.
ber.	12,97	3,26	5,04	45,70	22,88	555,27
gef.	12,51	3,30	5,34	44,61	22,10	*)

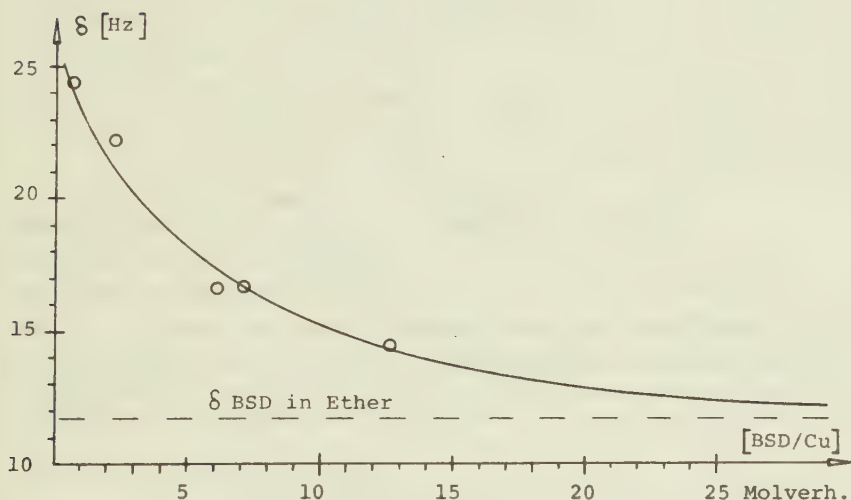
*) unlöslich; nicht flüchtig (kein MS).

c) Zum ^1H -NMR-Spektrum von CuJ·nBSD

x mmol CuJ werden in ein NMR-Rohr eingewogen; dazu gibt man bei RT y mmol einer etherischen BSD-Lösung, der bereits TMS zugesetzt worden ist. Nach kurzem Schütteln setzt Reaktion unter ersichtlicher Farbänderung ein, und man nimmt ein erstes ^1H -NMR-Spektrum auf, das in allen Fällen eine deutliche Verschiebung des BSD-Signals zu tieferem Feld aufweist. Weitere Spektren werden nach 5, 10, 15 und 20 min gemessen, während zwischenzeitlich die Rohre kräftig geschüttelt werden.

Die Verschiebungen, die sich nach 15 min ergeben, bleiben - innerhalb der Meßgenauigkeit des Gerätes - auch bei weiterer Reaktionsdauer über mehrere Stunden konstant (keine weitere Verschiebung nach tieferem Feld, jedoch langsame einsetzende Thermolyse) und werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Molverhältnis	x mmol	y mmol	δ	(in Hz gegen iTMS, Tieffeld)
BSD/CuJ	CuJ	BSD		Farbe des Reaktionsgemisches
0,60	0,42	0,25	24,6	dunkelbraungrün, mit Bodensatz
2,21	0,113	0,25	22,2	braungrün
6,03	0,063	0,38	16,7	olivgrün
6,91	0,055	0,38	16,8	olivgrün
12,58	0,0326	0,41	14,4	gelbgrün
	<u>ohne</u>	0,28	11,7	blau



Versuch 73: Darstellung der gelben Komplexe Bis(trimethylsilyl)-
diazen-kupferchlorid(bromid)

Umsetzung: (Die Darstellung von $CuJ \cdot BSD$ wurde bereits in Vers. 72 a beschrieben.) Demgegenüber lassen sich die Komplexe mit $Hal = Cl$, bzw. Br nicht in Ether darstellen, sondern nur in Pentan.

5 mmol $CuHal$ ($Hal = Cl$ bzw. Br), in 25 ml Pentan suspendiert, werden bei $-78^{\circ}C$, bzw. $-50^{\circ}C$ mehrere Stunden lang mit 5 mmol BSD (vollkommen etherfrei) in 25 ml Pentan gerührt bis $CuHal$ vollständig in Lösung gegangen ist. Es bildet sich ein hellgelber, volumi-

nöser Niederschlag. Schließlich zieht man das Lösungsmittel bei -78°C im HV ab und isoliert pulverförmiges, zitronengelbes $\text{CuHal} \cdot \text{BSD}$, das explosionsartig mit Luft reagiert und bereits bei Temperaturen über -70 bis -60°C , bzw. -40 bis -30°C thermolysiert. Eine Reinigung der Produkte ist allenfalls durch rasches Waschen mit kaltem (-78°C) Pentan möglich.

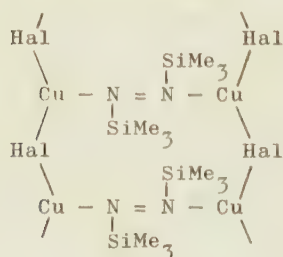
Zusatz von 25 ml, auf -78°C gekühltem Ether führt nur geringfügig zur Lösung der gelben Komplexe, doch schon nach kurzer Zeit - selbst bei dieser Temperatur - zur Verfärbung nach Orange und Rot, d.h. also zur Bildung der Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ bzw. Br) unter Freisetzung von BSD, das zur alsbaldigen Zersetzung des eben entstandenen $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ beiträgt (s. Versuch 66).

Ebensowenig gelingt es, die Komplexe $\text{CuCl}(\text{Br}) \cdot \text{BSD}$ im trockenen Zustand unter vorsichtiger, langsamer Thermolyse in $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ umzubilden, da es nicht möglich ist, freiwerdendes BSD bei der Thermolysetemperatur im HV zu entfernen. Freigesetztes BSD führt auch hier zur Zersetzung von $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ (vgl. oben).

(Die Umwandlung von $\text{CuHal} \cdot \text{BSD}$ durch Thermolyse in $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ unter gleichzeitigem Abkondensieren von freigesetztem BSD gelingt also nur bei $\text{Hal} = \text{J}$.)

Vergleichende Übersicht zur Bildung und Thermolyse und Charakterisierung der roten Komplexe $(\text{CuHal})_2\text{BSD}$ ($\text{Hal} = (\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$):

Strukturvorschlag:



Leuchtend rote, extrem luftempfindliche, pulverförmige Komplexe, die in Ether, THF, Dioxan, Benzol und Pentan unlöslich sind, sich in Methylenchlorid, Acetonitril, Pyridin und DMSO zersetzen.

Fp.: Zersetzung (s. Thermolysetemp.)

Hal	Cl	Br	J
Analysen :	s. Thermolyse der Komplexe Vers. 70		s.Vers. 26
$^1\text{H-NMR-Spektren:}$	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Reaktion von CuHal mit BSD zu gelbem CuHal $\cdot$ BSD ($^{\circ}\text{C}$)	-78 bis -70°	ca. -50°	ca. -20°
Bildung von rotem (CuHal) $_2$ BSD ($^{\circ}\text{C}$)	-60 bis -50°	-40 bis 30°	-20 bis 0°
Thermolysetempera- tur ($^{\circ}\text{C}$) (langsam)	-30°	-10°	0°

Versuch 74: Umsetzung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ mit Methanol

Umsetzung: 3,03 mmol $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$, in 80 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C mit 1 ml MeOH in 25 ml Ether umgesetzt. Beim Rühren unter langsamem Auftauen auf -30°C [Thermolysetemperatur von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$] beobachtet man keine Reaktion. Stickstoff wird ebensowenig freigesetzt.

Aufarbeitung: Der rote Komplex $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ wird nach Abkondensieren von MeOH und Ether unverändert zurückisoliert. Das Kondensat zeigt im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nur Signale für Ether und MeOH, nicht aber für MeOSiMe_3 .

Versuch 75: Umsetzung von $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$ mit etherischer Salzsäure

Umsetzung: Etwa 2 mmol $(\text{CuCl})_2\text{BSD}$, in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C mit 25 ml 1,7 m etherischer HCl umgesetzt. Man beobachtet eine langsame Farbänderung der Suspension nach Braun. Nach 1 h töplert man 0,67 mmol Stick-

stoff. Beim Auftauen wird die braune Suspension bei -40°C fast farblos (gelblich); nach Auftauen auf RT bestimmt man den erneut freigesetzten Stickstoff zu 0,02 mmol.

Die Analyse des farblosen Niederschlags ergibt nach Waschen mit Ether und Trocknen am HV 3,36 % Stickstoff und 0,22 % Wasserstoff.

Versuch 76: Umsetzung von $\text{CuCl} \cdot n\text{BSD}$ mit Methanol

Umsetzung: 2,38 g (24 mmol) CuCl , in 100 ml Ether suspendiert, werden mit 12 mmol BSD in 100 ml Ether in einem Glasgabelgerät bei -78°C umgesetzt und bei -60 bis -50°C solange gerührt, bis eine tiefdunkelbraune Lösung vorliegt, aus der sich eben der rote Komplex auszuscheiden beginnt. Man unterbricht die Reaktion durch Kühlen auf -78°C , läßt absitzen (roter Kokomplex und unumgesetztes CuCl) und dekantiert in den Nachbarkolben.

Nun versetzt man das homogene, dunkelrotbraune Reaktionsgemisch unter Rühren mit 2 ml Methanol in 25 ml Ether. Nach etwa 10 min fällt ein roter Niederschlag aus, der sich zunehmend nach Braun verfärbt; dabei entsteht Stickstoff (nicht bestimmt). Man rührt über Nacht bei -78°C , läßt absitzen und erhält einen braunen Niederschlag mit einer darüberstehenden klaren Lösung. Im HV entfernt man bei -78°C Flüchtliges und nimmt vom Kondensat ein ^1H -NMR-Spektrum auf, das im Silylbereich nur ein Signal für MeOSiMe_3 (3.6 Hz gegen $i\text{TMS}$, Tieffeld) aufweist (kein Me_3SiCl).

Beim Erwärmen des braunen, pulverförmigen Kondensationsrückstandes verliert dieser bei etwa -40°C seine Farbe unter abermaliger, geringer Stickstoffentwicklung. Die Analyse des nun farblosen, pulverförmigen, mit Ether gewaschenen und am HV getrockneten Rück-

stands ergibt 10,49 % Stickstoff und 2,17 % Wasserstoff.

Anmerkung: Eine analog durchgeführte Umsetzung von $\text{CuJ} \cdot \text{nBSD}$ mit MeOH in Ether ergab ein farbloses, pulverförmiges Produkt mit einem Stickstoff-, bzw. Wasserstoffgehalt von 12,51 % bzw. 2,23 %.

Versuch 77: Umsetzung von BSD mit Silberchlorid

Umsetzung: 0,38 g (2,65 mmol) farbloses, frisch bereitetes AgCl , in 25 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät mit braunen Kolben bei -78°C mit 1,32 mmol BSD in 25 ml Ether umgesetzt. Erst bei etwa -40°C setzt die Reaktion unter Stickstoffentwicklung und langsamer Entfärbung ein; gleichzeitig scheidet sich elementares Silber nach und nach in Form kleiner Kügelchen ab. Nach Auftauen auf RT rührt man 0,5 h und töplert 1,28 mmol Stickstoff (97 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches weist nur ein Signal für gebildetes Me_3SiCl auf (23,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld). Im HV kondensiert man bei RT Flüchtiges in eine Falle (-196°C) und bestimmt Me_3SiCl im Kondensat durch Titration²⁸⁾ zu 2,60 mmol (98 % bez. auf einges. AgCl). Im Rückstand befindliches elementares Silber wird gravimetrisch zu 0,28 g (2,66 mmol; 101 % bez. auf einges. AgCl) ermittelt.

Versuch 78: Umsetzung von BSD mit Zink(II)-chlorid in Ether

a) Umsetzung im Molverhältnis 4 : 1

Umsetzung: 0,28 g (6,0 mmol) ZnCl_2 , in 25 ml Ether unvollständig gelöst, werden bei -78°C in einem Glasgabelgerät mit 24 mmol BSD in 25 ml Ether umgesetzt. Man rührt 3 h lang bei -78°C , bis ZnCl_2 vollständig in Lösung gegangen ist, läßt das Reaktionsgemisch langsam und unter Rühren über Nacht auf RT auftauen, erhält eine

gelbgrüne Lösung und töplert den gebildeten Stickstoff zu 0,96 mmol (4 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Das ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) des Reaktionsgemisches weist vor allem Signale für die folgenden Produkte auf: Me_3SiCl (23,5), Me_3SiN_3 (14,5), $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (= TST) (12,5), $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (7,5) und $\text{Cl}_6\text{Zn}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2,9). Im einzelnen sind die Ergebnisse in der Tabelle 23 zusammengefaßt. Bei RT kondensiert man im HV Flüchtliges in eine Falle und identifiziert im Kondensat befindliches Me_3SiCl und Me_3SiN_3 durch Vergleich mit authentischen Materialien.

Fiffidestillation bei 60°C im HV ergibt im Destillat ein Gemisch von TST und $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (16,4 bzw. 11,3 Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Benzol); aus diesem läßt sich TST teilweise durch Ausfrieren bei etwa 0°C abtrennen, während man die flüssige Phase mit einer Injektionsspritze abnimmt und (vereint mit der gleichen Phase aus analogen Ansätzen) über eine Kolonne destilliert. Bei $82^\circ\text{C}/0,5$ Torr geht $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ über und wird durch Vergleich mit authentischem, auf anderem Wege³⁶⁾ hergestelltem Material identifiziert.

Im Rückstand obiger Fiffidestillation befindet sich ein farbloser Feststoff, den man in Ether/Pentan aufnimmt, abfrittet, mit Pentan wäscht, schließlich im HV bei RT trocknet und als $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ identifiziert.

Anmerkung: In einem gesonderten Versuch kann gezeigt werden, daß sich $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ aus noch nicht umgesetztem ZnCl_2 und bereits entstandenem $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bildet. Dazu tropft man 2 mmol $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 25 ml Ether langsam und unter kräftigem Rühren bei RT zu 6 mmol ZnCl_2 in 100 ml Ether. Dabei fällt nach und nach das farblose, in Ether nur sehr wenig lösliche Produkt

aus. Nach Beendigung des Zutropfens engt man auf etwa 50 bis 25 ml ein, frittet ab, wäscht mit wenig Ether, dann mit Pentan und isoliert nach Trocknen im HV bei RT in quantitativer Ausbeute pulverförmiges $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

Die quantitativen Ergebnisse dieser Umsetzung sind in der folgenden Tabelle 28 zusammengefaßt.

b) Umsetzung im Molverhältnis 4 : 1 (rasches Auftauen auf RT)

Die Umsetzung und Aufarbeitung wurde analog Versuch 77 a durchgeführt, jedoch ließ man in diesem Falle das Reaktionsgemisch (nach Vereinigung der Edukte bei -78°C) rasch auf RT auftauen und dann 14 h lang abreagieren; es bildete sich sehr wenig farbloser Niederschlag $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

Ergebnisse siehe die folgende Tabelle 28

c) Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1

Die Umsetzung und Aufarbeitung wurde analog Versuch 77 a durchgeführt. Nach Vereinigung der Edukte rührte man 1 h bei -78°C und ließ dann über Nacht langsam auf RT auftauen. In diesem Falle lag nach vollständiger Abreaktion ein farbloser Niederschlag $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ vor.

Ergebnisse siehe die folgende Tabelle 28

Tabelle 29: ^1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) der Reaktionsgemische *)

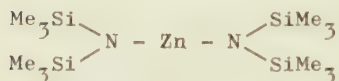
① = $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

② = $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; wird im Spektrum nur soweit löslich aufgefunden !

Vers.	Edukte		Produkte					
	mmol BSD	mmol ZnCl_2	mmol Me_3SiCl	mmol Me_3SiN_3	mmol TST	mmol ①	mmol ②	mmol N_2
			(Flächenverhältnisse)					
			23,5	14,5	12,5	7,5	2,9	
a	24,0	6,0	9,7 (9,2)	9,7 (9,2)	1,7 (7,0)	3,3 (13,0)	0,6 (2,4)	0,96
b	21,4	5,5	7,5 (6,0)	7,5 (6,0)	2,9 (9,5)	2,4 (8,0)	0,6 (2,0)	1,32
c	15,0	7,5	6,7 (9,5)	6,7 (9,5)	- -	1,3 (7,5)	0,3 (1,9)	0,73

*) sehr untergeordnet werden Signale bei 11,0, 9,5 und 6,0 Hz aufgefunden (nicht identifiziert, aber bei der Integration berücksichtigt)

Charakterisierung von $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$:



Farblose, luftempfindliche Flüssigkeit

Fp.: $12,5^\circ\text{C}$

Sdp.: $82^\circ\text{C}/0,5$ Torr

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Zn}$

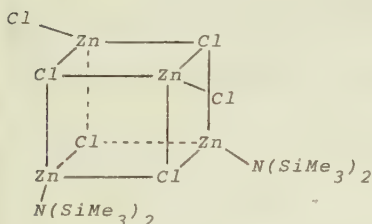
	C	H	N	Zn	Molgew.
ber.:	37,32	9,39	7,25	16,93	386,17
gef.:	37,56	9,23	6,75	16,60	n.b.

^1H -NMR-Spektren (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld):

Lsm.	Toluol	Benzol	Ether	THF	CCl_4
δ	10.2	11.3	7.5	5.9	6.7

Charakterisierung von $(\text{ZnCl}_2)_3\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$:

Strukturvorschlag



Farbloses, luftempfindliches Pulver, das sich nicht in Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Pentan löst, nur schwer in Ether, leicht jedoch in THF und Aceton (Adduktbildung mit THF und Aceton!).

Fp.: Sintert ab etwa 200°C

Sublp.: Beim Sublimationsversuch geht ab etwa 200°C im HV $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ über.

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Si}_4\text{Zn}_4$

	C	H	N	Cl	Zn	Molgew.
ber.	18,13	4,56	3,52	26,75	32,89	794,97
gef.	17,79	4,45	3,72	25,60	32,62	n.b.

^1H -NMR-Spektrum: 2,9 Hz (Singulett) gegen iTMS, Tieffeld; in Ether

Versuch 79: Umsetzung von BSD mit Zink(II)-chlorid in Pentan

Umsetzung: 0,47 g (3,46 mmol) ZnCl_2 , in 25 ml Pentan suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät mit 21 mmol BSD (vollkommen etherfrei) in 25 ml Pentan umgesetzt und 8 h lang bei -10°C gerührt. Dabei wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches allmählich über Grün nach Gelb. Schließlich rührt man noch 3 h bei RT und töplert dann 2,84 mmol Stickstoff (13 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Nach Absitzen der feinkristallinen ZnCl_2 -Suspension nimmt man ein ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Pentan) vom Reaktionsgemisch auf und bestimmt die Produktausbeuten durch Integration gegen eingewogenes Benzol.

Es tritt ein Hauptsignal für das BSD-Dimerisierungsprodukt

$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (12,5 Hz in Pentan, 16,4 Hz in Benzol; 5,8 mmol; 55 % bez. auf eingesetztes BSD) auf, neben untergeordneten Signalen für (a) die BSD-Thermolyseprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ (12,5 Hz in Pentan, 13,5 Hz in Benzol), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (5,6 Hz in Pentan) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (2,9 Hz in Pentan) (insgesamt 38 % bez. auf eingesetztes BSD) und (b) für die Produkte aus der Reaktion von BSD mit ZnCl_2 (insgesamt 7 % bez. auf einges. BSD), nämlich Me_3SiCl (22,5), Me_3SiN_3 (12,5) und $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (8,0).

Bei RT zieht man im HV Flüchtliges (Pentan, Me_3SiCl , Me_3SiN_3 , $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$) in eine auf -196°C gekühlte Falle. Den Rückstand unterwirft man der Fiffidestillation bei 80°C im HV; im Destillat befindliches $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ kristallisiert man schließlich noch aus Ether bei -78°C und identifiziert es durch Vergleich mit authentischem Material. Die Reinausbeute beträgt 1,57 g (4,5 mmol).

Versuch 80: Umsetzung von BSD mit CdCl_2

Umsetzung: 1,56 g (8,52 mmol) CdCl_2 in 25 ml Ether werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C mit 8,25 mmol BSD in 25 ml Ether vereinigt. Man rührt über Nacht unter langsamem Auftauen auf RT; dabei findet keine Reaktion statt. Erst 48 h Rühren bei RT führt schließlich zur Abreaktion von BSD: die Lösung entfärbt sich weitgehend, während die anfangs farblose CdCl_2 -Suspension einen Farbstich ins Graubraune annimmt. Freigesetzten Stickstoff töpelt man zu 1,60 mmol (19 % bez. auf einges. BSD).

Aufarbeitung: Nach Absitzen nimmt man vom Reaktionsgemisch folgendes ^1H -NMR-Spektrum auf (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether):

δ (Hz)	Flächenverhältnis	Zuordnung
23,5	0,5	Me_3SiCl
14,5	2	Me_3SiN_3
12,5	13	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$
11,0	2	BSD
9,2	3	$\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$?
5,7	14	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$
3,6	6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$?
3,0	8	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Bei RT zieht man im HV Flüchtliges in eine Falle und identifiziert die im Kondensat befindlichen Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, Me_3SiCl , Me_3SiN_3 und unumgesetztes BSD durch deren Verschiebungen in Benzol (5,4; 8,0/6,8 im Flächenverh. 2/1; 6,8 (liegt unter dem rechten Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$); 11,9; -3,6 und 16,0).

Das ^1H -NMR-Spektrum (in Benzol) des Kondensationsrückstands weist Signale für $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (16,5), $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und vermutlich $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (9,5) im Flächenverhältnis von 8 : 4 : 2 auf.

Der feste Rückstand, der hauptsächlich unumgesetztes CdCl_2 enthält, wurde nicht näher untersucht.

Versuch 81: Umsetzung von BSD mit HgCl_2

Umsetzung: 0,44 g (1,62 mmol) HgCl_2 , in 15 ml Ether suspendiert, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C mit 6,5 mmol BSD in 15 ml Ether unter Rühren umgesetzt. Man beobachtet eine spontan einsetzende Reaktion unter Stickstoffentwicklung und Bildung einer grauschwarzen Suspension. Man rührt 0,5 h bei -78°C und töpelt den

entstandenen Stickstoff zu 1,66 mmol (102 % d.Th.); elementares Hg hat sich am Boden des Reaktionskolbens gesammelt, während die überstehende Lösung klar und hellblau (BSD) ist.

Aufarbeitung: Man bringt das Reaktionsgemisch auf RT und nimmt davon ein ^1H -NMR-Spektrum (δ in Hz gegen iTMS, Tieffeld; in Ether) auf, das ausschließlich Signale für Me_3SiCl (24,5) und überschüssiges BSD (12,5) im Flächenverhältnis 5,0 : 15,5 (27 % der Me_3Si -Gruppen liegen als Me_3SiCl , 73 % als BSD vor) aufweist. Im HV zieht man bei RT Flüchtliges (Ether, Me_3SiCl und BSD) in eine Falle und bestimmt im Kondensat Me_3SiCl durch Chloridtitration²⁸⁾ zu 3,20 mmol (99% d.Th.). Elementares Hg wird im Rückstand gravimetrisch zu 0,32 g (1,60 mmol; 98,7 % d.Th.) ermittelt.

Versuch 82: Umsetzung von BSD mit Eisen(III)-chlorid

Umsetzung: 0,47 g (2,91 mmol) FeCl_3 , gelöst in 25 ml Ether, werden in einem Glasgabelgerät bei -78°C unter Rühren mit 13 mmol BSD in 20 ml Ether umgesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Stickstoffentwicklung und Farbumschlag nach Dunkelbraun ein. Nach Auftauen auf RT liegt ein dunkelbraunes, homogenes Reaktionsgemisch vor; man töplert 7,09 mmol N_2 (243 % bez. auf FeCl_3).

Aufarbeitung: Bei RT zieht man im HV Flüchtliges in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kondensats weist ein Signal für Me_3SiCl auf [24,5 Hz gegen iTMS, Tieffeld; 8,35 mmol (96 % bez. auf Reduktion zu Fe) nach Chloridtitration²⁸⁾].

Das ^1H -NMR-Spektrum des braunen, öligen Rückstands ergibt verbreiterte Signale bei 22,5 und 5 Hz (in Ether) im Flächenverhältnis von etwa 2/1. Die Isolierung eines Produkts aus dem Rückstand durch Kristallisation oder Sublimation (N_2 -Entwicklung beim Erhitzen auf

100-110°C) gelang nicht. Das IR-Spektrum des Rückstands ist identisch mit dem des Sublimationsrückstands (60°C) aus der Umsetzung von CpFeCl_2 mit BSD (Versuch 62).

Die folgende Tabelle gibt die Ausbeuten von Me_3SiCl sowie N_2 in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Edukte wieder:

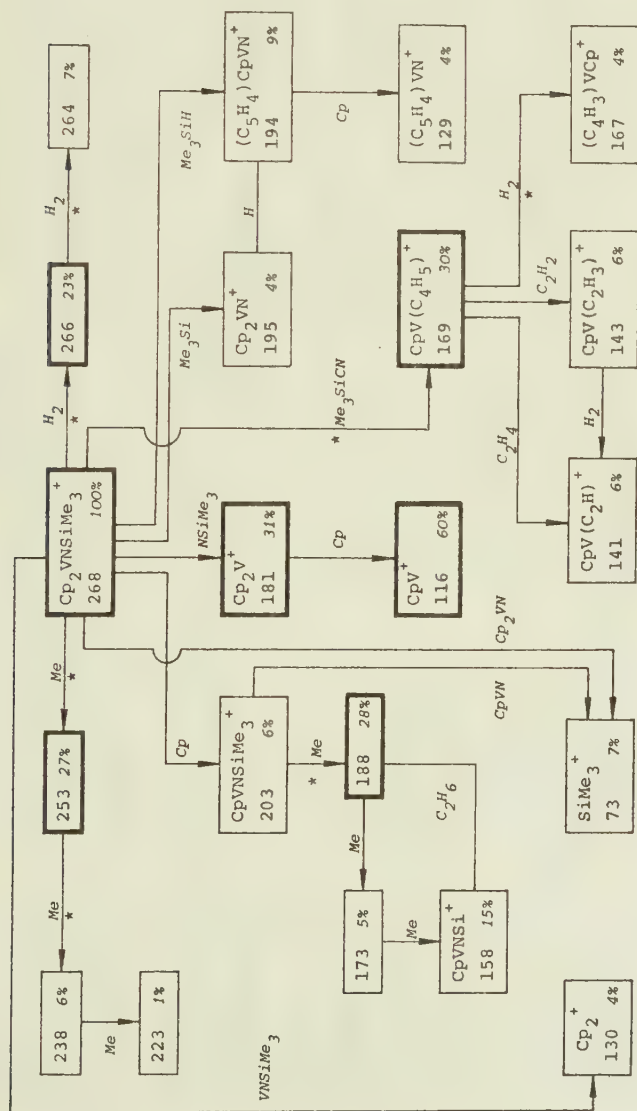
Edukte		Produkte	
mmol FeCl_3	mmol BSD	mmol N_2	mmol Me_3SiCl
(Molverhältnis)		(Ausbeute bezogen auf: FeCl_3 Reduktion zu Fe)	
0,94 (1)	4,24 (4,5)	1,95 (207)	2,7 (95)
2,91 (1)	13,0 (4,5)	7,09 (243)	8,35 (96)
4,38 (1)	6,5 (1,5)	4,60 (105)	8,0 (61)

- Anmerkung:
- Im Rückstand befindet sich weder FeCl_2 noch elementares Eisen.
 - Die Reaktion von BSD mit FeCl_2 verläuft analog; es bilden sich entsprechend weniger N_2 und Me_3SiCl .
 - Versetzt man den braunen Reaktionsrückstand mit verdünnter Natronlauge, so entsteht ein Gas, das Lackmuspapier bläut (NH_3 !).

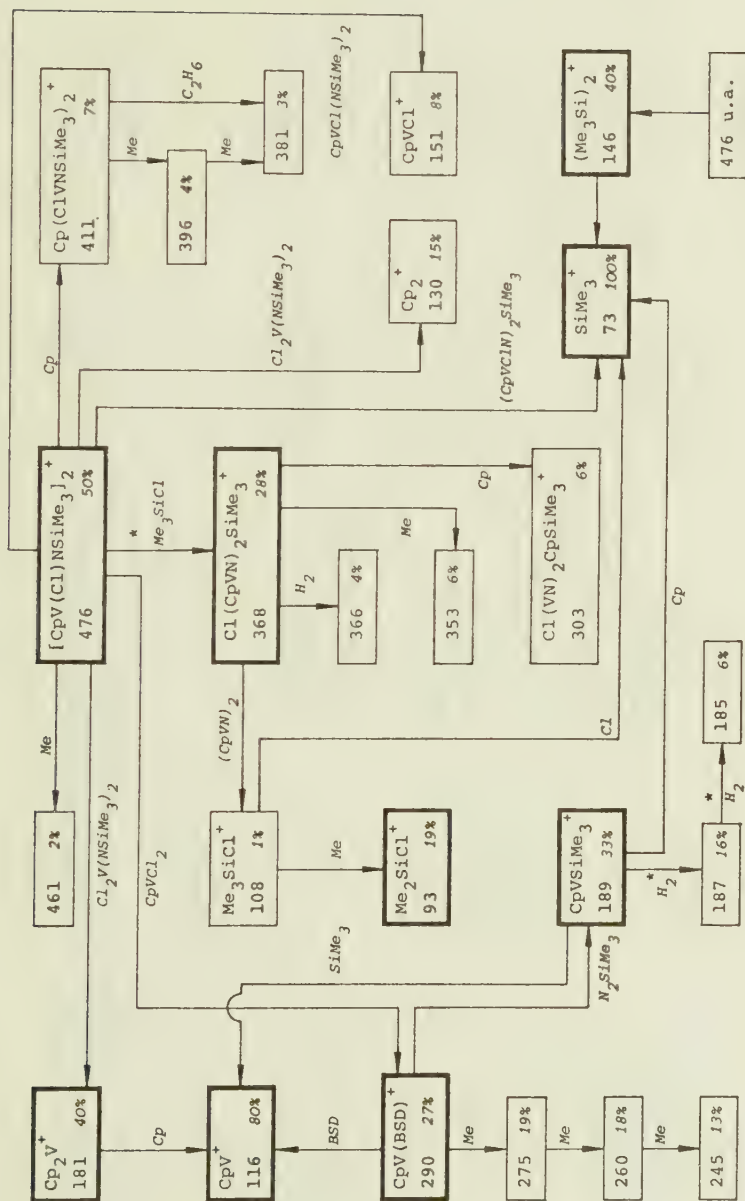
Versuche 83-87: Umsetzungen von BSD mit Nickel(II)-chlorid, Kobalt(II)-chlorid, Mangan(II)-chlorid, Tris-(tetrahydrofuran)chrom(III)-chlorid und Vanadium(III)-chlorid

Umsetzungen: Die wasserfreien Metallchloride (in Ether) wurden im Glasgabelgerät mit einem dreifach molaren Überschuß BSD (in Ether) umgesetzt. NiCl_2 und MnCl_2 reagieren bei RT nur sehr langsam mit BSD unter allmählicher Braunfärbung; neben N_2 , Me_3SiCl und nicht identifizierten Produkten bilden sich vor allem die bekannten BSD-Thermolyseprodukte.

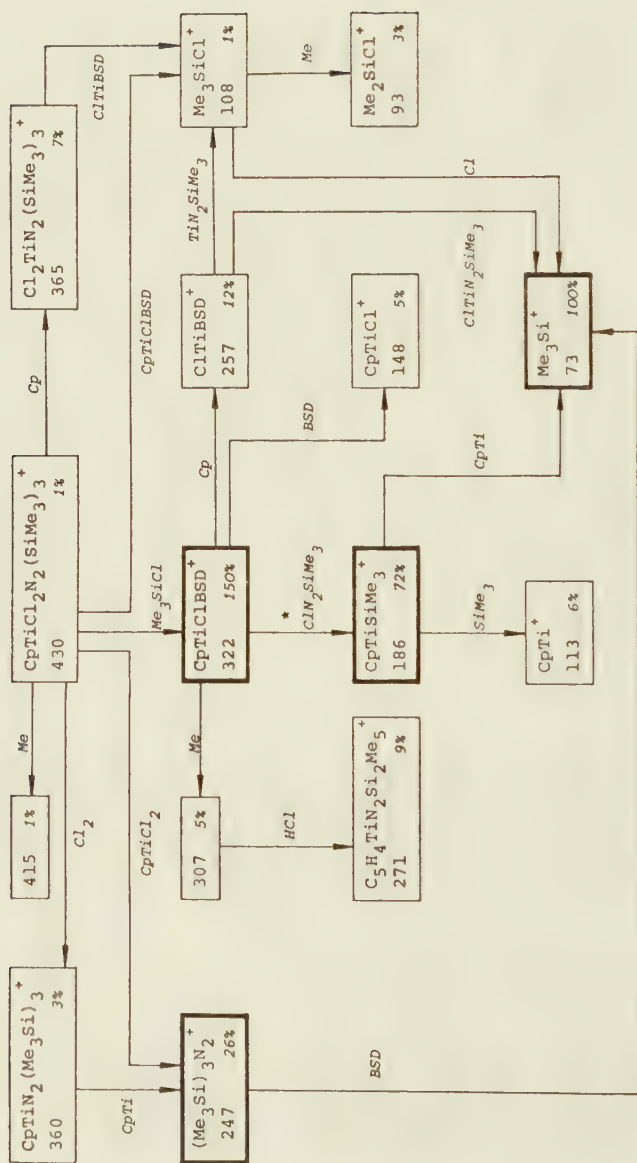
CoCl_2 , $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ und VCl_3 setzen sich bereits in der Kälte stürmisch und unter Stickstoffentwicklung und Wärmetönung mit BSD um. Nach Beendigung der Reaktion liegen in allen Fällen dunkelbraune bis rotbraune, homogene Reaktionsgemische vor. Nach Abziehen des bei RT im HV Flüchtigen bleiben ölige Produkte zurück, deren Auftrennung und Identifizierung bisher nicht gelungen ist. Im Kondensat wird jeweils Me_3SiCl aufgefunden (^1H -NMR-spektroskopische Identifizierung). Erste quantitative Untersuchungen sprechen dafür, daß die Metalle vollständig reduziert werden (90-100 % Me_3SiCl bez. auf vorhandenes Chlorid; vgl. Vers. 82). Elementare Metalle werden bei Umsetzungen mit überschüssigem BSD nicht aufgefunden.



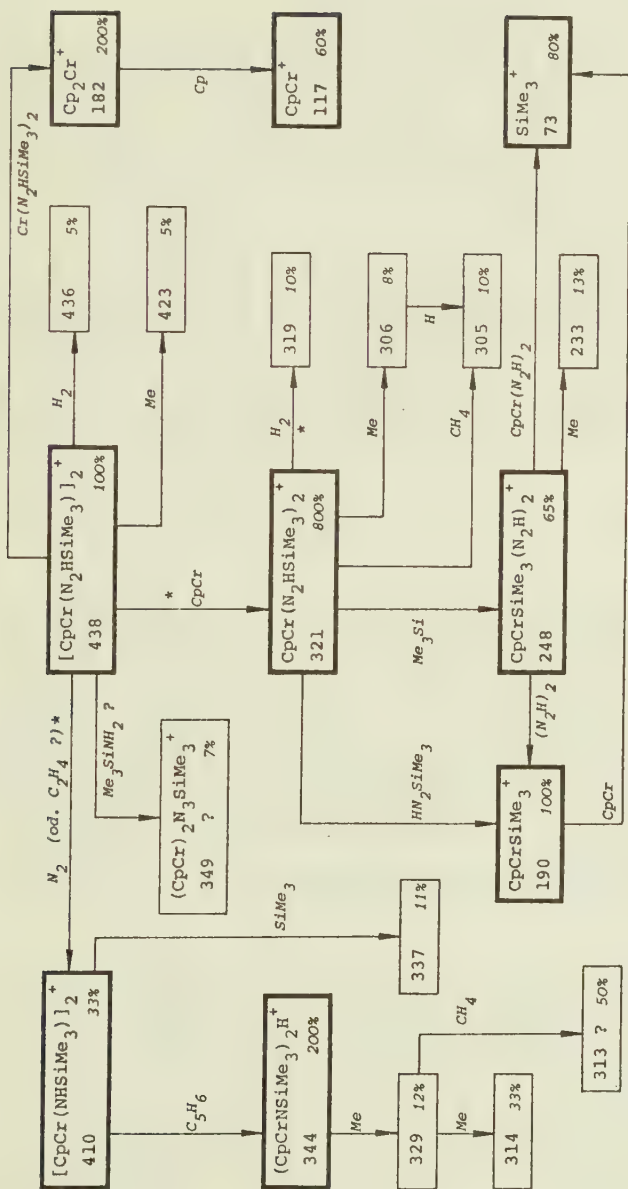
Schema 9: Massenspektrometrischer Zerfall von $\text{Cp}_2\text{VNSiMe}_3$ (Für metastabile Peaks (m^*) und für das Isotopenmuster des Molekülkations (M^+) s. Seite 166)



Scheme 11: Massenspektrometrischer Zerfall von $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2^{2+}$
(Für metastabile Peaks (m^*) und für das Isotopenmuster des Moleküls (M^+) s. Seite 194)



Schema 12: Massenspektrometrischer Zerfall von $\text{CpTiCl}_2[\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_3]_3$ (Für metastabile Peaks (m^*) und für das Isotopenmuster des Moleküllions (M^+) s. Seite 158)



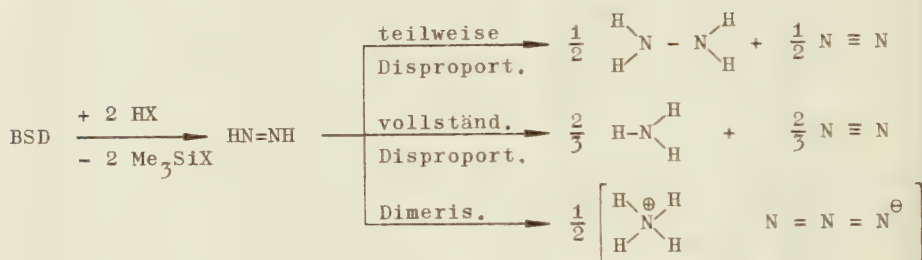
(Ungelöste Massen: 205 (120%) und 125 (81%))

Schema 13: Massenspektrometrischer Zerfall von $[\text{CpCr}(\text{HN}_2\text{SiMe}_3)]_2^+$
(Für metastabile Peaks (*) und für das Isotopenmuster des Molekülkations (M^+) s. Seite 206)

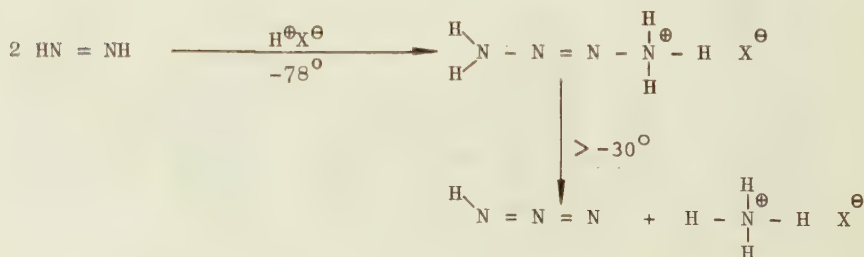
E. Zusammenfassung

1. Reaktion von BSD mit Brönsted-Säuren

Durch Wasser sowie wässrige, alkoholische oder etherische HCl, H₂SO₄, HSO₃F läßt sich BSD in Diazen überführen, welches sich seinerseits rasch unter Disproportionierung bzw. Dimerisierung zersetzt (vgl. Kap. 1):



Die Diazen-Zwischenstufe ließ sich durch Abfangen mit Fumarsäure nachweisen. Die Anteile der oben dargestellten Thermolysereaktionen am Gesamtumsatz sind pH-abhängig. Die Dimerisierung, die über Tetrazen als Zwischenstufe führt, ist säurekatalysiert. Gebildetes Tetrazen läßt sich bei tiefen Temperaturen als Tetrazeniumsalz isolieren; bei höherer Temperatur wandelt es sich in Ammoniumsalz und HN₃ um:



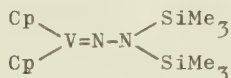
Die dabei gebildete Stickstoffwasserstoffsäure reagiert ihrerseits mit Diazen nach:



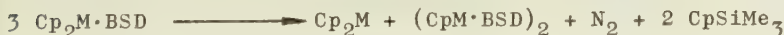
2. Reaktion von BSD mit Cp_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$)

BSD bildet mit Cp_2Ti (dargestellt aus Cp_2TiCl_2 durch Reduktion mit BSD), Cp_2V , Cp_2Cr und Cp_2Mn Koordinationsverbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ [$\text{M} = \text{Ti}$ (violett), V (dunkelrotbraun), Cr (schwarz), Mn (olivgrün)] (vgl. Kap. 2.1.1.).

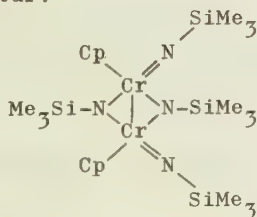
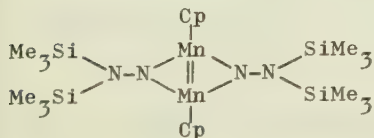
Laut Röntgenstrukturanalyse hat der Vanadiumkomplex die Struktur



BSD ist somit terminal in seiner isomeren Form (als iso-BSD) gebunden und wirkt als 4-Elektronendonator. Die erwähnten anderen Vertreter des Typs $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ sind wohl analog aufgebaut. Während die Komplexe $\text{Cp}_2\text{M} \cdot \text{BSD}$ mit $\text{M} = \text{Ti}$ und V thermostabil sind, zerfallen die mit $\text{M} = \text{Cr}$ bzw. Mn bei -20° bzw. -50°C (insbesondere in Anwesenheit von BSD) u.a. nach:



Die beiden Komplexe haben laut Röntgenstrukturanalyse trotz gleicher Bruttoformel verschiedene Struktur:

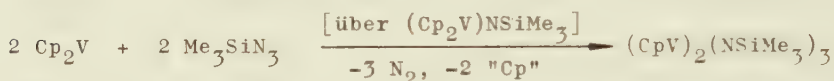


Im Mangankomplex ist BSD brückenständig in der iso-BSD-Form gebunden, während im Chromkomplex BSD gespalten als terminales brückenständiges Trimethylsilylazen vorliegt.

Demgegenüber ist der Aufbau eines Diazenliganden aus zwei Trimethylsilylazenliganden nicht möglich:

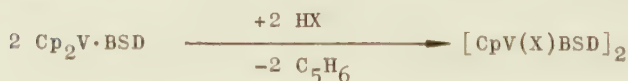


Vielmehr erhält man nach



einen Komplex $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_3]$, in welchem nach spektroskopischen Untersuchungen zwei CpV-Einheiten über drei Me_3SiN -Fragmente verbrückt sind. Der Komplex läßt sich durch Methanol in die Komplexe $[(\text{CpV})_2(\text{NSiMe}_3)_2(\text{NHSiMe}_3)(\text{OMe})]$ und $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{NSiMe}_3]_2$ überführen.

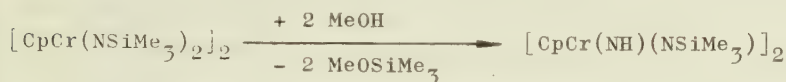
Die synthetisierten BSD-Komplexe konnten bisher nicht protolytisch in Diazen-Komplexe umgewandelt werden. Die Protolyse von $\text{Cp}_2\text{V} \cdot \text{BSD}$ mit Methanol bzw. etherischer HCl führt nach



zu $[\text{CpV}(\text{OMe})\text{BSD}]_2$ bzw. $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$ (letzterer Komplex liegt in zwei isomeren Formen vor). Die Komplexe enthalten offenbar BSD terminal bzw. brückenständig gebunden. Etherische HCl spaltet darüber hinaus komplexgebundenes BSD ab (z.B. $\text{M} = \text{V}$):

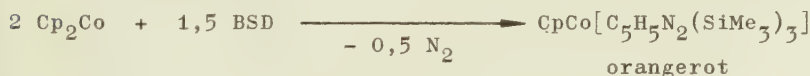


Entsprechendes beobachtet man im Falle von $\text{Cp}_2\text{Ti}\cdot\text{BSD}$. Durch Protolyse des Komplexes $[\text{CpCr}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ mit Methanol lassen sich zwei Me_3Si -Gruppen durch H ersetzen:



3. Reaktion von BSD mit Cp_2M ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

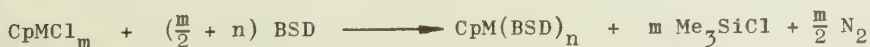
Mit Ferrocen setzt sich BSD nicht um; mit den "Elektronenüberschuß"-Metallocenen Cp_2Co und Cp_2Ni reagiert BSD komplizierter entsprechend den folgenden Summengleichungen (vgl. Kap. 2.1.2.):



während die Struktur des Nickelkomplexes nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, liegt der Kobaltkomplex nach spektroskopischen Ergebnissen als $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}[\eta^4\text{-tris-(trimethylsilyl)hydrazidocyclopentadien}]$ kobalt vor.

4. Reaktion von BSD mit CpMCl_m

Die Cyclopentadienylmetallchloride CpTiCl_3 , CpVCl_3 und CpCrCl_2 werden von BSD zu reaktivem CpM reduziert, das anschließend von weiterem BSD komplexiert wird (vgl. Kap. 2.2.):



Bei der recht komplexen Reaktion von BSD mit CpVCl_3 erhält man neben der bereits oben erwähnten Verbindung $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{BSD}]_2$ und einem weiteren Azenkomplex $[\text{CpV}(\text{Cl})\text{NSiMe}_3]_2$ als Hauptprodukt $\text{CpV}(\text{BSD})_2$, das zwei terminale iso-BSD-Liganden enthält. Ganz ähnlich führt die $\text{CpTiCl}_3/\text{BSD}$ -Umsetzung zu $\text{CpTi}(\text{BSD})_2$, einer thermisch nicht sehr stabilen Verbindung. $[\text{CpCr}(\text{BSD})_2]$, das - wie oben beschrieben - bei der Thermolyse von $\text{Cp}_2\text{Cr} \cdot \text{BSD}$ u.a. gebildet wird, ist auch das Reaktionsprodukt der Umsetzung von CpCrCl_2 mit BSD. CpFeCl_2 wird von BSD nicht nur bis zur CpFe -Stufe reduziert, sondern vollständig zu reaktivem Fe, das von überschüssigem BSD sofort komplexiert wird: Es entsteht $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$, das erste Beispiel für einen Komplex, in dem ausschließlich BSD-Liganden koordiniert sind.

5. Reaktion von BSD mit MHal_m

Wie gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 2.3.), erfolgt die Reaktion von Übergangsmetallhalogeniden mit BSD auf drei verschiedene Arten:

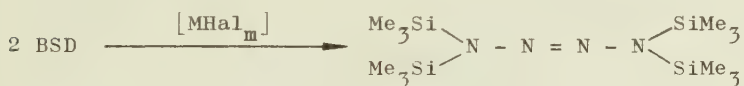
a) Reduktion zu den Elementen (z.B. mit HgCl_2 und AgCl):



Im Falle der Kupferhalogenide konnte der formulierte Metallhalogenid-BSD-Komplex $[\text{CuX} \cdot \text{BSD}, (\text{CuX})_2 \cdot \text{BSD}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}]$ als reaktive Zwischenstufe bei tiefen Temperaturen gefaßt werden, wobei BSD offensichtlich über das freie n-Elektronenpaar an Cu gebunden ist.

b) Reduktion zu den Elementen und anschließende Komplexierung durch BSD (z.B. Bildung des oben erwähnten $[\text{Fe}(\text{BSD})_2]_2$).

c) Dimerisierung von BSD zu Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ohne Reduktion der Übergangsmetallhalogenide (z.B. ZnCl_2 und CdCl_2):



F. Literaturverzeichnis

1. M.Herberhold, W.Golla und K.Leonhard, Chem.Ber. 107,3209(1974)
und dort zit. Literatur
2. N.Wiberg et al., Angew.Chem. 83,379(1971)
3. G.Schwenk, Dissertation München 1970
4. N.Wiberg, S.K.Vasisht, G.Fischer und E.Weinberg,
Chem.Ber. 109,710(1976)
5. N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Chem.Ber. 107,1456(1974)
6. R.Meyers, Dissertation 1978
7. W.Uhlenbrock, Dissertation München 1971
8. N.Wiberg und H.Bayer, unveröffentl.
9. J.Pracht, Dissertation München 1971
10. A.Davison und S.S.Wreford, J.Am.Chem.Soc. 96,3017(1974)
11. a) T.J.Kealy und P.L.Pauson, Nature (London) 168,1039(1951)
b) S.A.Miller, J.A.Tebboth und J.F.Tremane, J.Chem.Soc.
1952,632
12. G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting und R.B.Woodward,
J.Am.Chem.Soc. 74,2125(1952)
13. E.O.Fischer und W.Pfab, Z.Naturforsch. 7b, 377(1952)
14. M.Rosenblum, M.C.Whiting und R.B.Woodward, J.Am.Chem.Soc.
74,3458(1952)
15. a) E.O.Fischer und H.P.Fritz, Adv.Inorg.Chem.Radiochem.
1,56(1959)
b) G.Wilkinson und F.A.Cotton, Prog.Inorg.Chem. 1,1(1959)
16. N.Wiberg, H.-W.Häring und O.Schieda, Angew.Chem. 88,383(1976)
17. G.Fachinetti, G.Fochi und C.Floriani, J.Organomet.Chem.
57, C 51 (1973)
18. H.Bayer, Dissertation München in Vorbereitung
19. N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 88,386(1976)
20. F.Sommer und H.Pincas, Ber.Deut.Chem.Ges. 48,1935(1915)
21. A.Kurtenacker und J.Wagner, Z.Anorg.Allg.Chem. 120,261(1922)
22. W.Fresenius und G.Jander, Handb.Analyt.Chem.III, Bd. Va ,
S.32 (1957)
23. W.Fresenius und G.Jander, Handb.Analyt.Chem.II, Bd.Va,
S.77 (1956)
24. A.Okac, Qualitative Analyt.Chem., S.441 (1960)
25. S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew.Chem. 77,368(1965)
26. Beilstein, E IV, 2202 u. 1908; u.dort zit.Lit.
27. a) M.Kanazashi und M.Takakusa, Bull.Chem.Soc.Japan 27,441(1954);
b) N.S.Nametkin, A.V.Topchiev und T.I.Chernysheva,
Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R. 3,1260(1956)

28. W.Fresenius und G.Jander, Handb.Analyt.Chem.III, Bd.VII a B, S.98(1957)
29. J.Strähle und H.Bärnighausen, Z.Anorg.Allg.Chem. 357,325(1968)
30. a) H.P.Fritz, Chem.Ber. 92,780(1959)
b) H.P.Fritz, Adv.Organomet.Chem. 1,239(1964)
31. G.Fischer, Dissertation München 1977
32. H.Lux, Prakt.Quantit.Anorg.Analyse, S.121(1959)
33. N.Wiberg, H.-W.Häring, G.Huttner und P.Friedrich, Chem.Ber. 111,2708(1978)
34. N.Wiberg, H.-W.Häring und U.Schubert, Z.Naturforsch. 35b, 1365(1978)
35. M.Theis, Z.Analyt.Chem. 144,276(1953)
36. H.Bürger, J.Organomet.Chem. 3,113(1965)
37. S.A.Giddings, Inorg.Chem. 3,684(1964)
38. M.N.Ackermann, Inorg.Chem. 10,272(1971)
39. a) R.B.King, J.J.Eisch, Organomet.Synth. 1,75(1965)
b) G.Wilkinson, J.M.Birmingham, J.Am.Chem.Soc. 76,4281(1954)
c) Gmelin EW 10, S.27-30
40. Gmelin Handbuch d.Anorg.Chem. EW 29, S.93; und dort zit.Lit.
41. W.A.Barber, Inorg.Synth. 6,11(1960)
42. E.O.Fischer, K.Ulm und P.Kuzel, Z.Anorg.Allg.Chem. 319,253(1963)
43. H.P.Fritz und L.Schäfer, Z.Naturforsch. 19b,169(1964)
44. E.O.Fischer, S.Vigoureux und P.Kuzel, Chem.Ber. 93,701(1960)
45. G.W.Watt und F.O.Drummond, J.Am.Chem.Soc. 88,5926(1966);
Gmelin EW 10, S.25-26
46. E.O.Fischer und S.Vigoureux, Chem.Ber. 91,2209(1958);
Gmelin EW 2, S.25
47. J.M.Birmingham, Adv.Organomet.Chem. 2,365(1964)
48. G.Wilkinson, F.A.Cotton und J.M.Birmingham, J.Inorg.Nucl.Chem. 2,95(1956)
49. J.F.Cordes, Chem.Ber. 95,3084(1962); Gmelin EW 17,190
50. E.O.Fischer et al., Z.Naturforsch. 8b, 1 und 327(1953)
51. A.M.Domingos, G.M.Sheldrick, Acta Cryst., B 30, 517(1974)
52. R.L.Cooper und M.L.H.Green, J.Chem.Soc. A 1967, 1155
53. G.Wilkinson und J.M.Birmingham, J.Am.Chem.Soc. 76,4281(1954);
Gmelin EW 2, S.41
54. R.Hüttel und A.Konietzny, Chem.Ber. 106,2093(1973)
55. E.O.Fischer, Angew.Chem. 68,462(1956)
56. F.A.Cotton und G.Wilkinson, Z.Naturforsch. 9b, 417(1954);
Gmelin EW 3, S.164
57. G.A.Heath, R.Mason und K.M.Thomas, J.Am.Chem.Soc. 96,259(1974)
58. J.N.Frers und F.Leopold, Chem.Ber. 61,377(1928)

59. Durch Zutropfen von n-BuLi (geringer Unterschuß) zu C_5H_6 in Ether
60. s.l.c. 56 und 53; Darstellung von CpNa durch Auflösen von Na-Draht in frisch destilliertem C_5H_6 (in THF)
61. K.C.Frisch, J.Am.Chem.Soc. 75,6050(1953)
62. W.Baumeister, Dissertation München 1971
63. M.Veith, Angew.Chem. 88,384(1976)
64. Gmelin, Hg, Teil A, Lief. 2,34,915
65. Frisch bereitet und am HV getrocknet (brauner Kolten!)
66. N.Wiberg und W.-Ch.Joo, Angew.Chem. 80,661(1968)
67. N.Wiberg, E.Weinberg und W.-Ch.Joo, Chem.Ber. 107,1764(1974)
68. N.Wiberg und W.Uhlenbrock, J.Organomet.Chem. 70,239(1974)
69. U.Wannagat und H.Niederprüm, Chem.Ber. 94,1540(1961)
70. L.Birkofer, A.Ritter und P.Richter, Chem.Ber. 96,2750(1963)
71. G.Fischer, pers.Mitteilung
72. M.Veith, Habilitationsschrift Karlsruhe 1977
73. a) J.Mack und C.H.Yoder, Inorg.Chem. 8,278(1969)
b) C.M.Wright und E.L.Muettterties, Inorg.Synth. 10,137(1967)
74. H.Bayer, pers.Mitteilung
75. W.Schneid, Dissertation München 1977
76. D.H.Harris und M.F.Lappert, Organomet.Chem.Rev. 2,13(1976): Tab.1
77. S.K.Vasisht, unveröffentlicht
78. N.Wiberg, H.Bayer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 87,202(1975)
79. N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 84,889(1972) vgl. l.c. 19 und 5
80. E.Weinberg, Dissertation München 1973 und l.c. 4
81. G.Wittig und A.Hesse, Org.Synth. 50,69(1970)
82. W.Lwowski, "Nitrenes", 1.Auflage, 345, Interscience Publishers, New York 1970
83. M.Rosenblum, "Chemistry of the Iron Group Metallocenes", part 1, 78, Wiley, New York 1965
84. O.Diels und W.Koll, Ann. 443,262(1925)
85. O.C.Dermer und W.C.Fermelius, Z.Anorg.Allg.Chem. 221,83(1935)
86. M.S.Kharasch und T.A.Ashford, J.Am.Chem.Soc. 58,1733(1936)
87. A.D.Allen und C.V.Senoff, Chem.Comm. 1965,621
88. D.Sellmann, Angew.Chem. 86,692(1974)
89. W.R.McBride und E.M.Bens, J.Am.Chem.Soc. 81,5546(1959)
90. a) M.Kilner, Adv.Organomet.Chem. 10,115(1972)
b) A.J.Carty, Organomet.Chem.Rev. A7, 191(1972)
91. R.Ohme und Chr.Gründemann, Z.Chem. 10,268(1970)

92. J.P.Kleimann und M.Dubeck, J.Am.Chem.Soc. 85,1544(1963)
93. D.Sellmann, J.Organomet.Chem. 44, C 46 (1972)
94. M.Herberhold und K.Leonhard, Angew.Chem. 88,227(1976);
und dort zit.Lit.
95. I.D.Brown und I.D.Dunitz, Acta Cryst. 13,28(1960)
96. a) J.Chatt, G.Heath und R.L.Richards, Chem.Comm. 1972,1010
b) J.Chatt, J.Organomet.Chem. 100,17(1975)
97. S.Otsuka, A.Nakamura und H.Minamida Chem.Comm. 1143(1969)
98. H.F.Klein und J.F.Nixon, Chem.Comm. 1971,42
99. R.S.Dickson, J.A.Ibers, S.Otsuka und Y.Tatsuno, J.Am.Chem.
Soc. 93,4636(1971)
100. a) J.Ashley-Smith, M.Green, N.Mayne und F.G.A.Stone,
Chem.Comm. 1969,409
b) P.Mastropasqua, A.Riemer und H.Kisch, J.Organomet.Chem.
148, C 40 (1978)
101. a) M.Dekker und G.R.Knox, Chem.Comm. 1243(1967)
b) M.J.McGlinchey und F.G.A.Stone, Chem.Comm. 1265(1970)
102. U.Schubert, TU München in Bearbeitung
103. M.Veith und H.Bärnighausen, Acta Cryst. B 30, 1806(1974);
M.Veith, *ibid.* B 31, 678 (1975)
104. R.Hoffmann, Vortrag TU München 1977
105. J.Chatt, A.J.Pearmann und R.L.Richards, J.Chem.Soc. Dalton
Trans. 1976, 1560
106. a) H.Werner und A.Salzer, Synth.Inorg.Met.Org.Chem. 2,239(1972)
b) H.Werner, Angew.Chem. 89,1(1977)
107. M.Green und R.B.Osborn, J.Chem.Soc. (A) 3083(1968)
108. W.P.Fehlhammer, P.Buracas und K.Bartel, Angew.Chem. 89,725
(1977)
109. M.Barber, J.A.Connor, L.M.R.Derrick, M.B.Hall und J.H.Hillier,
J.Chem.Soc.Farad.Trans.II 1973,559
110. a) O.Beckert, Dissertation TH München 1957
b) J.R.Olechowski, C.G.McAlister und R.F.Clark, Inorg.Chem.
4,246(1965)
c) H.Behrens und K.Meyer, Z.Naturforsch. 21b, 489(1966)
111. Gmelin, Kobalt-Org.Verb. I, 330; u.dort zit.Lit.
112. Gmelin, Kobalt-Org.Verb. I, 332; u.dort zit.Lit.
113. J.E.Bercaw et al., J.Am.Chem.Soc. 94,1219(1972)
114. N.Wiberg, S.K.Vasisht und G.Fischer, Angew.Chem. 88,257(1976)
115. N.Wiberg, Chimia 30,426(1976)
116. a) G.Huttner, J.v.Seyerl, M.Marsili und H.G.Schmid,
Angew.Chem. 87,455(1975)
b) G.Huttner, H.-D.Müller, A.Frank und H.Lorenz,
Angew.Chem. 87,714(1975)

117. a) R.C.Elder, *Inorg.Chem.* 13,1037(1974)
b) E.W.Abel, C.A.Burton, M.R.Churchill und K.-K.Lin, *Chem.Comm.* 1974,917
c) M.R.Churchill, K.-K.Lin, *Inorg.Chem.* 14,1133(1975)
118. F.A.Cotton, *Chem.Soc.Rev.* 4,27(1975)
119. a) L.F.Dahl und R.E.Rundle, *Acta Cryst.* 16,419(1963)
b) G.Huttner und D.Regler, *Chem.Ber.* 105,2726(1972)
120. vgl. l.c. 100
121. J.L.Calderon, S.Fontana, E.Frauendorfer und V.W.Day, *J.Organomet.Chem.* 64, C 10 (1974)
122. R.M.Kirchner, T.J.Marks, J.S.Kristoff und J.A.Ibers, *J.Am.Chem.Soc.* 95,6602(1973); u.dort zit.Lit.
123. N.W.Alcock, M.Pierce-Butler und G.R.Willey, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* 1976,707
124. B.D.Bright und J.A.Ibers, *Inorg.Chem.* 8,703,709(1967)
125. a) L.Y.Y.Chan und F.W.B.Einstein, *Acta Cryst.* B 26, 1899(1970)
b) M.A.Bush und G.A.Sim, *J.Chem.Soc. (A)* 1970,611
126. E.O.Fischer und U.Schubert, *J.Organomet.Chem.* 100,59(1975)
127. H.Bürger, *Angew.Chem.* 85,519(1973)
128. W.P.Neumann: "The Organic Chemistry of Tin", 1.Aufl., Wiley & Sons, London, 1970
129. D.Sellmann, P.Kreutzer und E.Unger., *Z.Naturforsch.* 33b, 190(1978);
D.Sellmann, A.Brandl und Ralf Endell, *Z.Naturforsch.* 33b, 542(1978)
130. D Sellmann, A.Brandl und R.Endell, *Angew.Chem.* 85,1121(1973)
131. M.Veith, Universität Braunschweig, in Bearbeitung
132. N.Wiberg, H.-W.Häring und S.K.Vasisht, *Z.Naturforsch.* (in Vorbereitung)
133. a) G.Schrauzer *JACS* 96, 641(1974)
b) J.R.Postgate, "The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen-Fixation", Plenum Press, London 1971

Heinz-Wolfgang Häring

Lebenslauf

04.03.1944	in Fulda geboren Eltern: Karl-Heinz Häring, Major a.D. Gertrud Häring, geb. Feuerborn
1951 - 1955	Volksschule in München-Schwabing
1955 - 1964	Altes Realgymnasium in München
1964	Abitur
1964 - 1970	Studium der Chemie an der Universität München
03.12. 1970	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Feb. 1971 -	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie
Feb. 1972	der Universität München bei Prof. Dr. N. Wiberg
April 1972	Eheschliessung mit Susanne Maier
Seit März 72	Doktorarbeit am o.a. Institut bei Prof.Dr.N.Wiberg

